

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ» (НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ, НГУ)

Факультет **ФИЗИЧЕСКИЙ**

Кафедра \_\_\_\_\_ физики плазмы \_\_\_\_\_

Направление подготовки **03.04.02 ФИЗИКА**

Образовательная программа: **МАГИСТРАТУРА**

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

\_\_\_\_\_ Очиров Очир Олегович \_\_\_\_\_

(Фамилия, Имя, Отчество автора)

Тема работы \_\_\_\_\_ Кинетика ионообразования в положительно заряженной плазме  
коронного разряда в воздухе. Масс-спектрометрические исследования и численное  
моделирование \_\_\_\_\_

**«К защите допущена»**

Заведующий кафедрой

ученая степень, звание

должность, место работы

...../.....

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

«.....».....20...г.

**Научный руководитель**

**Алексей Леонидович Макась**

ученая степень, звание

кандидат технических наук

должность, место работы

заведующий лабораторией, ИНГГ СО РАН

...../.....

(фамилия И., О.) / (подпись, МП)

«.....».....20...г.

Дата защиты: «.....».....20...г.

Новосибирск, 2017

## Оглавление

1.	Введение .....	3
1.1.	Масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении .....	3
1.2.	Механизм образования ионов в воздухе в коронном разряде .....	3
2.	Экспериментальная часть .....	9
1.3.	Источник ионов .....	9
1.4.	Описание модели .....	11
3.	Результаты и анализ .....	14
1.5.	Результаты моделирования .....	14
1.6.	Результаты, связанные с экспериментальной установкой .... <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
4.	Выводы и заключение .....	23
5.	Список литературы.....	24

## **1. Введение**

### **1.1. Масс-спектрометрия с химической ионизацией при атмосферном давлении**

На данный момент масс-спектрометрия считается одним из наиболее востребованных и чувствительных методов идентификации вещества. Первостепенной задачей в масс-спектрометрии является ионизация нейтральных молекул и атомов.

Одним из наиболее развивающихся и эффективных методов ионизации в масс-спектрометрии является метод химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД, *atmospheric pressure chemical ionization, APCI*) [1]. Этот метод, впервые предложенный и рассмотренный в 1973 году [2], основан на передаче электрического заряда в ходе ион-молекулярных реакций с участием ионов-реактантов (первичных ионов) и молекул микропримесей в результате столкновений в газе при атмосферном давлении. За счет большого числа столкновений обеспечивается эффективная ионизация молекул газа. Ионы, образованные при атмосферном давлении, транспортируются в область масс-анализатора при высоком вакууме при помощи электрогазодинамических интерфейсов различных конфигураций. [1]

Широкое распространение в масс-спектрометрии получили источники ионов двух типов: в первом частицы ионизируются электронами, эмитированными с источника  $\beta$ -частиц ( $^{63}\text{Ni}$ ), во втором – происходит ионизация коронным разрядом [3].

### **1.2. Механизм образования ионов в воздухе в коронном разряде**

Впервые процессы образования ионов в воздухе в коронном разряде были исследованы М.М. Шахиным (1966) [5]. Коронный разряд в масс-спектрометрии с ХИАД обычно создается путем приложения высокой разности потенциалов 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. 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 поддерживается главным образом ионами, полярность которых равна полярности коронирующего электрода. Эту область называют *внешней областью коронного разряда* [4].

Более подробное описание каскада ион-молекулярных реакций, протекающих во внешней области коронного разряда, предложено и изучено в работах Л.У. Сайека и др. в 2000-2001 гг [5]. В данных статьях приведена химико-кинетическая база данных для плазмохимии в газах при атмосферном давлении. Эта база данных представляет собой таблицу 1 из списка бимолекулярных реакций с соответствующими значениями констант скоростей реакций с учетом влияния температуры в источнике ионов.

	Reaction	$k = k^{300} (T/300)^{-n} \text{ cm}^3\text{-s}^{-1}$			Temperature range	Ref.	Ft
		$k^{300}$	$n$	$\mu_0^a$			
1	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{N}_2$	5.0 – 11	0.8	1.87	$T < 3560 \text{ K}$	3, 16b	
		2.5e – 13	(–) 1.4		$T > 3560 \text{ K}$	16b	
2	$\text{N}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{N}_2$	1.8e – 9	0	1.87		3	
	$\rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{OH}$	5.3e – 10	0			3	
3	$\text{N}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$	2.7e – 10	0	2.97	$T < 4600 \text{ K}$	3	
	$\rightarrow \text{O}_2^+ + \text{N}$	3.3e – 10	0		$T > 4600 \text{ K}$	3, 16b	
4	$\text{N}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{N}$	2.9e – 9	0.52	2.97		18	
5	$\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$	1.2e – 12	1.0	2.94	$T < 750 \text{ K}$	3, 16b	
		8.0e – 14	(–) 2.0		$T > 750 \text{ K}$	16b	
6	$\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}$	2.0e – 11	0.4	2.94e	$T < 1800 \text{ K}$	3, 16b	
		1.3e – 12	(–) 1.2		$T > 1800 \text{ K}$	16b	
7	$\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}$	2.6e – 9	0	2.94e		3	<i>b</i>
8	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.1e – 10	0	2.94e		3	
9	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$	1.7e – 9	0	2.94e		3	<i>b</i>
10	$\text{OH}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{H}^+ + \text{O}$	2.9e – 10	0	2.91e		3	
11	$\text{OH}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{OH}$	5.9e – 10	0	2.91e		19	
12	$\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}$	2.8e – 9	0	2.91e		3	<i>b</i>
13	$\text{N}_4^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + 2\text{N}_2$	2.4e – 10	0	2.33		3	
14	$\text{N}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}^+ + 2\text{N}_2$	2.4e – 9	0	2.33		3, 20	<i>b</i>
15	$\text{N}_3^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{products}$	7.0e – 11	1.0	2.26	$T > 200 \text{ K}$		<i>c</i>
16	$\text{N}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{NO}^+ + \text{N}_2$			2.26			<i>d</i>
17	$\text{O}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$	1.7e – 9	0	2.28e		3	<i>b</i>
18	$\text{O}_2^+(\text{N}_2) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{N}_2$	6.4e – 10	0	2.31e		<i>e</i>	<i>e</i>
19	$\text{O}_2^+(\text{N}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{N}_2$	2.2e – 9	0	2.31e		23	<i>b,</i>
20	$\text{H}_2\text{O}^+(\text{N}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{products}$	2.6e – 9	0	2.46e			<i>b,</i>
21	$\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH} + \text{O}_2$	1.3e – 9	0	2.40e		3	<i>b,</i>
22	$\text{N}_2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{N}_2$	2.6e – 9	0	2.68e		3	<i>b</i>
23	$\text{NO}^+(\text{N}_2) + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+(\text{O}_2) + \text{N}_2$			2.30e			<i>i</i>
24	$\text{NO}^+(\text{N}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{N}_2$	2.2e – 9	0	2.30e			<i>b,</i>
25	$\text{NO}^+(\text{O}_2) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{O}_2$	2.2e – 9	0	2.29e			<i>b,</i>
26	$\text{H}_2\text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{products}$	2.3e – 9	1.0	2.62e			<i>k</i>
27	$\text{H}_2\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{products}$	2.3e – 9	0	2.40e			<i>l</i>
28	$\text{NO}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_3 + \text{HNO}_2$	7.5e – 11	0 (Est.)	2.12e		3	<i>m</i>
<i>Bimolecular reactions of positive ions with neutral NO</i>							
29	$\text{N}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2$	3.9e – 10	0	1.87		3	
30	$\text{N}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{products}$			2.97		3	<i>n</i>
31	$\text{O}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}_2$	4.6e – 10	0	2.51		3, 17b	
32	$\text{O}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$	1.7e – 12	0	2.94e		3	
33	$\text{H}_2\text{O}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	4.6e – 10	0	2.69e		3	
34	$\text{OH}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{OH}$	5.2e – 10	0			3	
	$\rightarrow \text{HNO}^+ + \text{O}$	4.1e – 10	0	2.91e		3	
35	$\text{N}_4^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + 2\text{N}_2$	3.9e – 10	0	2.33			<i>o</i>
36	$\text{N}_3^+ + \text{NO} \rightarrow \text{products}$	1.4e – 10	0.38	2.26			<i>p</i>
37	$\text{O}_4^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + 2\text{O}_2$	6.8e – 10	0	2.28e		3	
38	$\text{O}_2^+(\text{N}_2) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2 + \text{O}_2$	4.6e – 10	0	2.31e			<i>q</i>
39	$\text{O}_2^+(\text{H}_2\text{O}) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	5.3e – 10	0	2.41e		3	
40	$\text{H}_2\text{O}^+(\text{N}_2) + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	4.6e – 10	0	2.46e			<i>r</i>
41	$\text{N}_2\text{H}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}^+ + \text{N}_2$	3.4e – 10	0	2.68e			<i>s</i>
42	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	1.5e – 12		2.69e			<i>t</i>

Табл.1. Значения констант скоростей бимолекулярных реакций

Также в данных работах представлены значения констант скоростей ассоциативных и обратных к ним реакций в таблице 2. В частности, в этот

список входят реакции кластеризации NO и H<sub>2</sub>O с ионом гидроксония H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>.

Reaction	Low-pressure limit $k_0(T)[M] = k_0^{300}[M](T/300)^{-n}$ (cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )		High-pressure limit $k_{\infty}(T) = k_L \{ (D(T/300)^{-1/2}) + 0.62 \}$ (cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	
	$k_0^{300}$	$n$	$10^{10}k_L$	$D$
1 N <sub>2</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub> → N <sub>4</sub> <sup>+</sup>	6.2e-29	1.7	8.26	<i>b</i>
2 N <sup>+</sup> + N <sub>2</sub> → N <sub>3</sub> <sup>+</sup>	4.0e-29	1	9.62	<i>b</i>
3 O <sub>2</sub> + N <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (N <sub>2</sub> )	8.0e-31	1	8.00	<i>b</i>
4 O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → O <sub>4</sub> <sup>+</sup>	4.0e-30	2.9	7.36	<i>b</i>
5 O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	2.6e-28	4	8.32	2.54
6 H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> + N <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (N <sub>2</sub> )	9.0e-30	1	9.34	<i>b</i>
7 NO <sup>+</sup> + N <sub>2</sub> → NO <sup>+</sup> (N <sub>2</sub> )	2.4e-31	1	8.12	<i>b</i>
8 NO <sup>+</sup> + O <sub>2</sub> → NO <sup>+</sup> (O <sub>2</sub> )	3.0e-31	1	7.48	<i>b</i>
9 NO <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O → NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	2.0e-28	4	8.42	2.54
10 NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) + H <sub>2</sub> O → NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	1.1e-27	4.7	7.81	2.54
11 NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	1.5e-27	4	7.47	2.54
12 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub>	3.2e-27	4	9.29	2.54
13 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub>	7.4e-27	7.5	8.12	2.54
14 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	2.5e-27	8.1	7.67	2.54
15 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub>	3.3e-28	14	7.43	2.54
16 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	4.0e-29	15.3	7.28	2.54
17 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub>	4.5e-30	16	7.18	2.54

Reaction	Low-pressure limit $k_{0,r}(T)[M] = [k_{0,r}^{300}/A][M](T/300)^{-n}$ $\exp(-B/T)$ s <sup>-1</sup>			High-pressure $k_{\infty,r}(T) = [k_L/A] \{ (D(T/300)^{-1/2}) + 0.62 \}$ $\exp(-B/T)$ s <sup>-1</sup>	
	$k_{0,r}^{300}$	A	$n$	B	$10^{10}k_L$
1 N <sub>4</sub> <sup>+</sup> → N <sub>2</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	6.2e-29	9.4e-24	1.7	11,430	8.26
2 N <sub>3</sub> <sup>+</sup> → N <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	4.0e-29	2.2e-25	1	36,120	9.62
3 O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (N <sub>2</sub> ) → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	8.0e-31	2.7e-23	1	2280	8.00
4 O <sub>4</sub> <sup>+</sup> → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>	4.0e-30	8.2e-24	2.9	4330	7.36
5 O <sub>2</sub> <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) → O <sub>2</sub> <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	2.6e-28	2.1e-23	4	7610	8.32
6 H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> (N <sub>2</sub> ) → H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	9.0e-30	2.0e-23	1	2230	9.34
7 NO <sup>+</sup> (N <sub>2</sub> ) → NO <sup>+</sup> + N <sub>2</sub>	2.4e-31	1.3e-23	1	2120	8.12
8 NO <sup>+</sup> (O <sub>2</sub> ) → NO <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>	3.0e-31	4.7e-23	1	1270	7.48
9 NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) → NO <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	2.0e-28	1.6e-24	4	8870	8.42
10 NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> → NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) + H <sub>2</sub> O	1.1e-27	3.7e-25	4.7	7670	7.81
11 NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> → NO <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.5e-27	7.3e-24	4	6360	7.47
12 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> → H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> + H <sub>2</sub> O	3.2e-27	7.5e-26	4	16,430	9.29
13 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	7.4e-27	3.6e-25	7.5	10,030	8.12
14 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	2.5e-27	1.5e-25	8.1	8320	7.67
15 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	3.3e-28	2.5e-24	14	5750	7.43
16 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	4.0e-29	1.2e-24	15.3	5000	7.28
17 H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>7</sub> → H <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> + H <sub>2</sub> O	4.5e-30	9.8e-25	16	5000	7.18

Табл.2. Значения констант скоростей ассоциативных и обратных к ним

Также в работе указаны концентрации и процентное соотношение начальных нейтральных молекул и ионов, образующихся во внутренней области коронного разряда за счет электронного удара. Соотношение отдельных первичных ионов от полной концентрации следующее: [N<sub>2</sub><sup>+</sup>] = 60%, [N<sup>+</sup>] = 18%, [O<sub>2</sub><sup>+</sup>] = 9%, [O<sup>+</sup>] = 13%.

На основе данных из статьи Сайека составлен список реакций и соответствующих констант скоростей, применимых в данной работе.

	Реакция	Константа скорости реакции, [моль/с*м <sup>3</sup> ]
1	$N_2^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + N_2$	$2 \cdot 10^7$
2	$N_2^+ + H_2O \Rightarrow H_2O^+ + N_2$	$1,1 \cdot 10^9$
3	$N_2^+ + H_2O \Rightarrow N_2H^+ + OH$	$3,2 \cdot 10^8$
4	$N_2^+ + N_2 \Rightarrow N_4^+$	$1,8 \cdot 10^8$
5	$N^+ + O_2 \Rightarrow NO^+ + O$	$1,6 \cdot 10^8$
6	$N^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + N$	$2 \cdot 10^8$
7	$N^+ + H_2O \Rightarrow H_2O^+ + N$	$1,3 \cdot 10^9$
8	$O_2^+ + O_2 \Rightarrow O_4^+$	$0,5 \cdot 10^7$
9	$O_2^+ + N_2 \Rightarrow O_2^+N_2$	$2,6 \cdot 10^6$
10	$O_2^+ + H_2O \Rightarrow O_2^+H_2O$	$2 \cdot 10^8$
11	$O^+ + N_2 \Rightarrow NO^+ + N$	$4,3 \cdot 10^5$
12	$O^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + O$	$10^7$
13	$O^+ + H_2O \Rightarrow H_2O^+ + O$	$1,6 \cdot 10^9$
14	$O_4^+ \Rightarrow O_2^+ + O_2$	$1,8 \cdot 10^8$ [1/с]
15	$N_4^+ \Rightarrow N_2^+ + N_2$	$3,6 \cdot 10^3$ [1/с]
16	$N_4^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + 2N_2$	$1,5 \cdot 10^8$
17	$N_4^+ + H_2O \Rightarrow H_2O^+ + 2N_2$	$1,5 \cdot 10^9$
18	$N_2H^+ + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + N_2$	$1,5 \cdot 10^9$
19	$O_2^+H_2O \Rightarrow O_2^+ + H_2O$	$3,9 \cdot 10^6$ [1/с]

	Реакция	Константа скорости реакции, [моль/с*м <sup>3</sup> ]
20	$O_2^+H_2O + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + OH + O_2$	$0,8 \cdot 10^9$
21	$O_2^+N_2 \Rightarrow O_2^+ + N_2$	$1,7 \cdot 10^9$ [1/с]
22	$H_2O^+ + O_2 \Rightarrow O_2^+ + H_2O$	$2,5 \cdot 10^8$
23	$H_2O^+ + H_2O \Rightarrow H_3O^+ + OH$	$10^9$
24	$H_3O^+ + H_2O \Rightarrow H^+(H_2O)_2$	$1,1 \cdot 10^9$
25	$H^+(H_2O)_2 \Rightarrow H_3O^+ + H_2O$	$1,3 \cdot 10^2$ [1/с]
26	$H^+(H_2O)_2 + H_2O \Rightarrow H^+(H_2O)_3$	$1,1 \cdot 10^9$
27	$H^+(H_2O)_3 \Rightarrow H^+(H_2O)_2 + H_2O$	$10^7$ [1/с]
28	$H^+(H_2O)_3 + H_2O \Rightarrow H^+(H_2O)_4$	$2,5 \cdot 10^8$
29	$H^+(H_2O)_4 \Rightarrow H^+(H_2O)_3 + H_2O$	$1,6 \cdot 10^8$ [1/с]
30	$H^+(H_2O)_4 + H_2O \Rightarrow H^+(H_2O)_5$	$1,4 \cdot 10^6$
31	$H^+(H_2O)_5 \Rightarrow H^+(H_2O)_4 + H_2O$	$0,9 \cdot 10^7$ [1/с]
32	$NO^+ + H_2O \Rightarrow NO^+H_2O$	$1,5 \cdot 10^8$
33	$NO^+H_2O \Rightarrow NO^+ + H_2O$	$3,1 \cdot 10^6$ [1/с]
34	$NO^+H_2O + H_2O \Rightarrow NO^+(H_2O)_2$	$0,8 \cdot 10^9$
35	$NO^+(H_2O)_2 \Rightarrow NO^+H_2O + H_2O$	$0,7 \cdot 10^9$ [1/с]
36	$NO^+(H_2O)_2 + H_2O \Rightarrow NO^+(H_2O)_3$	$10^9$
37	$NO^+(H_2O)_3 \Rightarrow NO^+(H_2O)_2 + H_2O$	$0,7 \cdot 10^9$ [1/с]
38	$NO^+(H_2O)_3 + H_2O \Rightarrow H^+(H_2O)_3 + HNO_2$	$4,5 \cdot 10^8$

Табл.3. Значения констант скоростей реакций, исследуемых в данной работе

Красным цветом в таблице 3 выделены основные каналы передачи электрического заряда от первичных ионов  $N_2^+$ ,  $N^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O^+$ , образованных электроударной ионизацией нейтральных молекул воздуха в коронирующем слое, ионам-реагентам  $O_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $H^+(H_2O)$  и их кластерам с ионом гидроксония  $NO^+(H_2O)_n$ ,  $H^+(H_2O)_n$ .

Как было выяснено ранее, изменение концентрации воды в воздухе в источник ионов значительно влияет на состав ионов-реагентов. Установлено, что при снижении концентрации воды в рабочем диапазоне суммарный уровень водных кластеров иона гидроксония  $H^+(H_2O)_n$  меняется слабо, вместе с тем повышается выход ионов-реагентов  $NO^+$ ,  $NO_2^+$ ,  $O_2^+$ .

Целью данной работы являются изучение и разработка математической модели кинетики образования ионов в положительно заряженной плазме коронного разряда, с целью в дальнейшем получения инструмента для оптимизации процессов ионизации микропримесей в воздухе. В частности, интерес представляет зависимость ионного состава от концентрации воды в воздухе в масс-спектрометрическом ионном источнике с ХИАД.



## 2. Экспериментальная часть

### 1.3. Источник ионов

Эксперименты проводились на оригинальном экспериментальном образце малогабаритного ионного источника с коронным разрядом с химической ионизацией при атмосферном давлении [11].

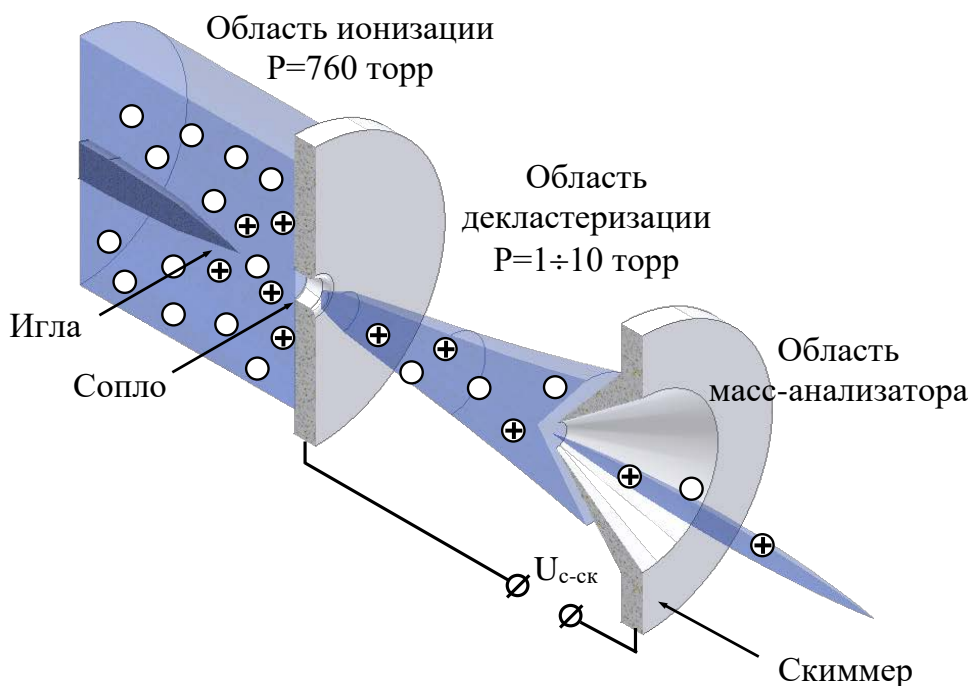


Рис.1. Источник ионов с ионизацией при атмосферном давлении

Источник ионов состоит из двух областей: области ионизации при атмосферном давлении и промежуточной области (области декластеризации) при давлении в диапазоне 1÷10 мм рт. ст., разделенных диафрагмой с отверстием-соплом. Диаметр диафрагмы составляет 1,9 мм, диаметр сопла – 50 мкм, длина канала сопла – 0,35 мм.

В масс-спектрометре используется коронный разряд в положительной моде. Для создания коронного разряда используется система с геометрией электродов игла–стакан (*needle-in-can*) [12], представленная на рис.2. Через балластный резистор 1 ГОм игла подключается к высоковольтному источнику с напряжением 3,2 кВ, при этом обеспечивается разность потенциалов между иглой и противоположным электродом с соплом 0,7 кВ, ток разряда – 2,25 мкА. Температура источника ионов в ходе

экспериментов составляла  $150^{\circ}\text{C}$ . Расстояние между острием иглы и соплом составляет  $0,87$  мм.

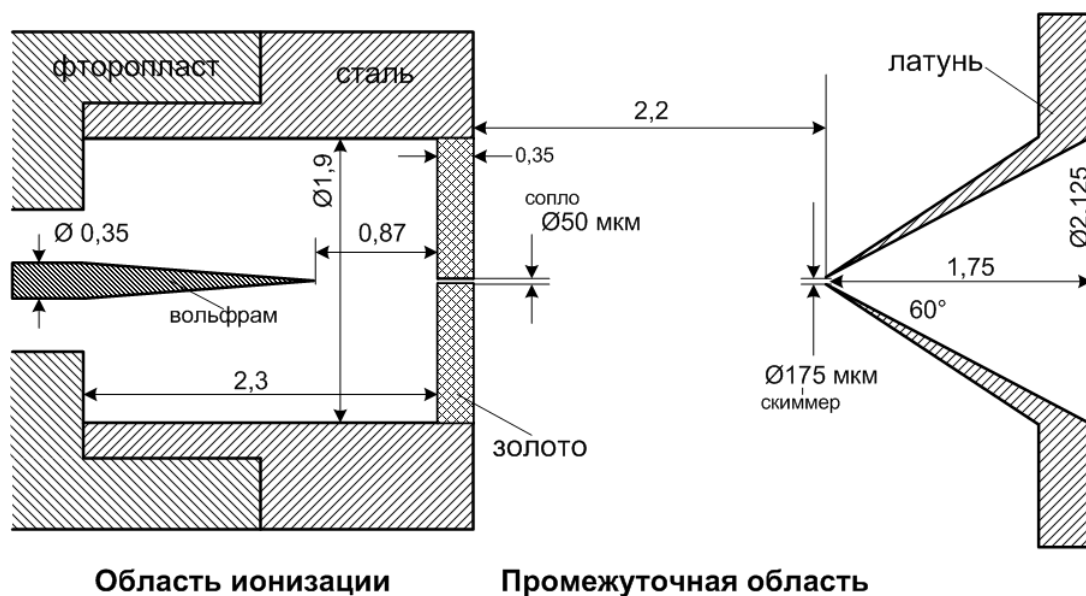


Рис.2. Геометрия источника ионов (размеры в мм)

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  $\sim 2,7$  мм рт. ст.), откачиваемой пластинчато-роторным насосом НВР-0.1Д («Вакууммаш», Казань) с производительностью  $0,1$  л/с, и области масс-анализатора (давление составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-4}$  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 промежуточной области под действием электрического поля ионы начинают двигаться с некоторой дрейфовой скоростью относительно молекул газа, при этом увеличивая свою внутреннюю энергию за счет столкновений с молекулами газа. Когда внутренняя энергия ионов превышает некоторые критические значения

уровней энергии, ионы начинают диссоциировать. Этот процесс называется *столкновительно-индуцированной диссоциацией* (СИД, *collision-induced dissociation, CID*). В результате СИД образуются нейтральные и заряженные продукты разрушения ионов, которые поступают через скиммер в область масс-анализатора. Этим процессом можно управлять при помощи установления необходимого значения разности потенциалов между соплом и скиммером  $U_{c-ск}$ , так как это напряжение определяет энергию ионно-молекулярных столкновений в этой области.

В качестве масс-анализатора используется фильтр масс монополюсного типа, состоящий из стержневого и уголкового электродов (длина стержня – 54 мм, его радиус – 2 мм, частота – 5 МГц). 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  $U_{вэу}$  составляло -1,4 кВ.

#### **1.4. Описание модели**

Модель источника ионов с химической ионизацией при атмосферном давлении реализована в программной платформе COMSOL Multiphysics, основанной методе конечных элементов. Используемая в экспериментальном источнике ионов конфигурация электродов упрощена до двухмерной области с геометрией «игла—стакан» с аксиальной симметрией. Геометрия включает в себя два электрода, внутренний электрод иглу, находящуюся под потенциалом, внешний заземленный электрод стакан и торцевую стенку. Расстояние между острием иглы и внешним электродом составляет 0,87 мм. В рабочей области также устанавливаются давление, равное атмосферному, и температура (420 К).



Рис.. Расчетная область (размеры в мм)

Расчет электростатической задачи проводится в соответствующем модуле COMSOL Mutiphysics. В качестве основных уравнений в этом модуле выступают закон Гаусса и связь между напряженностью и потенциалом:

$$\nabla \cdot D = \rho_v \quad ()$$

$$E = -\nabla V \quad ()$$

Начальными условиями задаются значения плотности пространственного заряда, плавающий потенциал на электроде-игле за расчета, что потенциал зажигания коронного разряда в данной работе составляет 700 В.

Следующий шаг моделирования расчёт самосогласованного поля. Данный этап реализуется в модуле «Транспорт разбавленных частиц», где определяющими уравнения являются уравнения непрерывности с учетом диффузии в объеме идеального перемешивания. Затем из условий

того, что ток разряда в данной работе составляет 2,25 мкА, устанавливается необходимое значение начальной концентрации первичных ионов, которые описаны в []. При этом наблюдается зависимость: чем выше значение концентрации первичных ионов, тем больше значение тока разряда.

Следующий этап моделирования – расчет концентраций ионов-реагентов в области между острием иглы и противоположным электродом. Расчет производится в модуле «Транспорт разбавленных частиц» в объеме идеального перемешивания. В данный модуль входит таблица ион-молекулярных реакций, протекающих в источнике ионов с химической ионизацией при атмосферном давлении. Данная таблица включает в себя значения констант скоростей каждой реакции, полученные из статьи Sieck et al с учетом значений внешних параметров, изученных в данной работе.

### 3. Результаты и анализ

#### 1.5. Результаты моделирования электростатической задачи

На первом этапе моделирования получены результаты по электростатической задаче. На рис. представлен график распределения напряженности электрического поля вдоль поверхности иглы с заданной в модели концентрацией воды 10000 ppm.

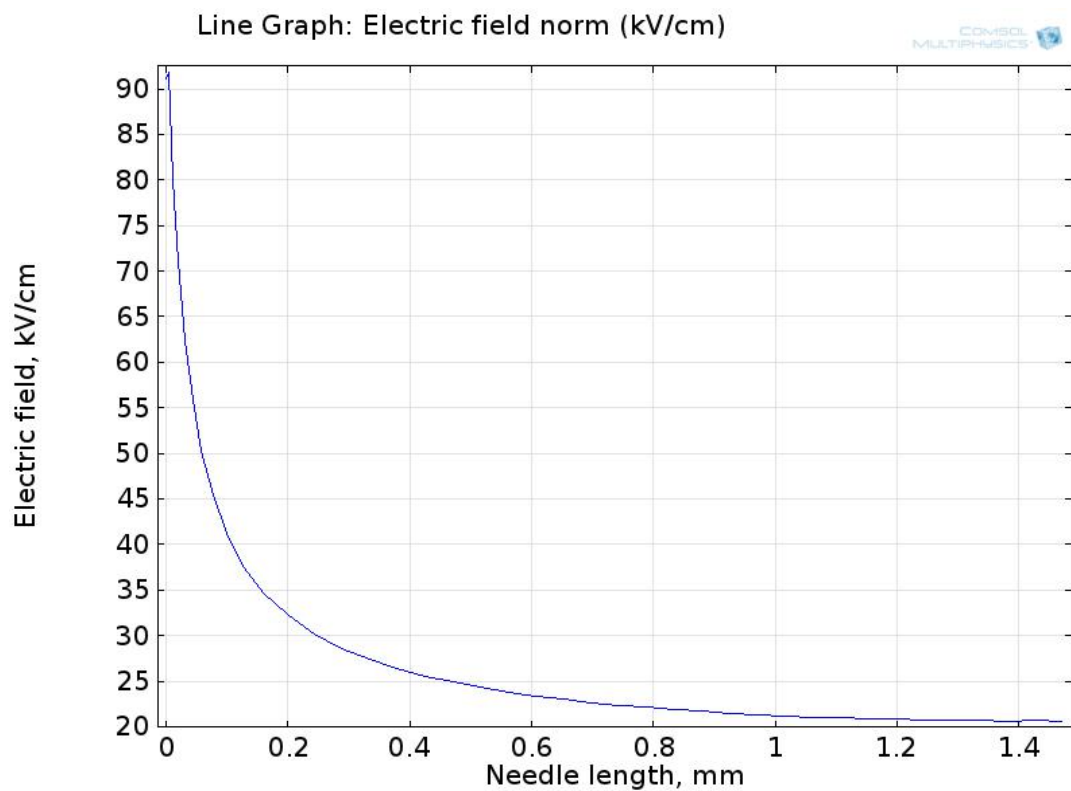


Рис.. Напряженность электрического поля вдоль поверхности электрода-иглы.  
Моделирование

Из графика видно, что этот результат согласуется с теорией коронного разряда в том, что на небольшом участке вблизи острия иглы – коронирующем слое – напряженность электрического поля высокая по сравнению с электрическим полем на поверхности иглы. В этом слое

согласно теории происходит электронная ударная ионизация нейтральных компонент воздуха таких, как  $N_2$ ,  $O_2$  и  $H_2O$ . За счет большой напряженности поля электроны, ускоряясь, сталкиваются с молекулами с энергией, достаточной для ионизации молекулы.

Также получено двухмерное распределение электрического потенциала в коронирующем слое, представленное на рис.

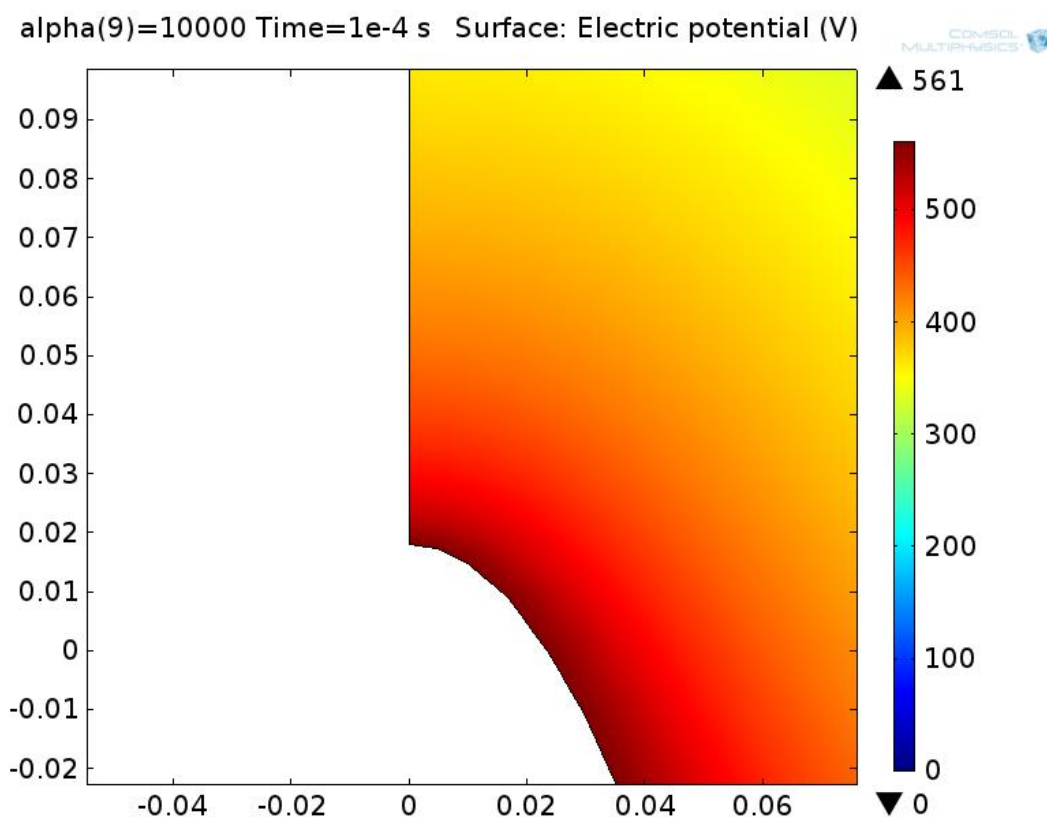


Рис.. Электрической потенциал в коронирующем слое. Моделирование

Размер коронирующего слоя, где электрический потенциал и напряженность электрического поле имеют наибольшие значения, составляет  $\sim 20$  мкм.

Также в модели рассчитаны случаи различных значений тока разряда. На рис. представлена зависимость силы тока на стенки в зависимости от тока разряда. Уменьшение начальной концентрации в десять раз приводит к уменьшению примерно в десять раз тока разряда. Увеличение начальной

концентрации в десять раз приводит к увеличению тока разряда только примерно в три раза.

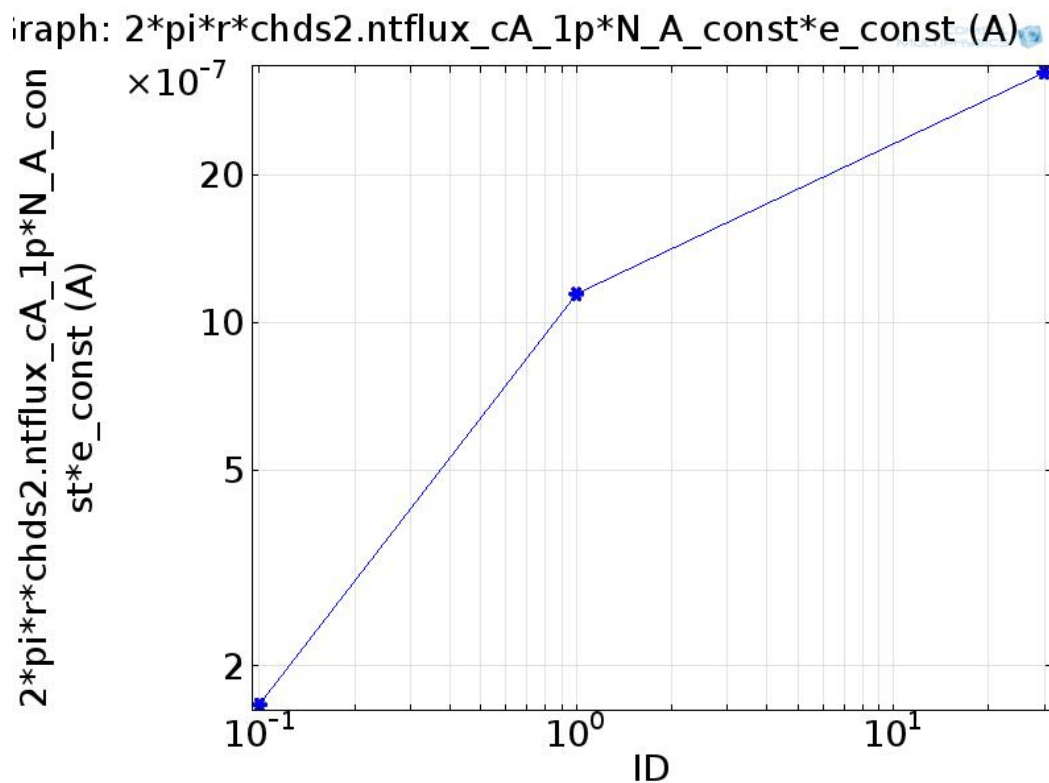


Рис.. Ток на внешние стенки в зависимости от тока разряда. Моделирование

## 1.6. Результаты моделирования транспорта частиц

В модели рассчитаны концентрации первичных ионов в зависимости от необходимого значения тока разряда.



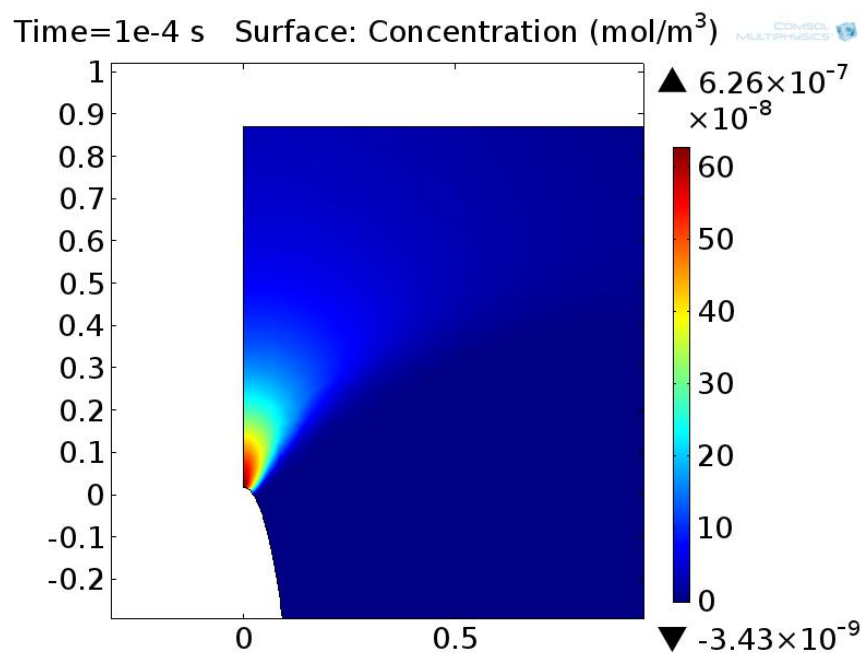


Рис.. Пространственное распределение концентрации первичных ионов для тока разряда 0,1 мкА. Моделирование

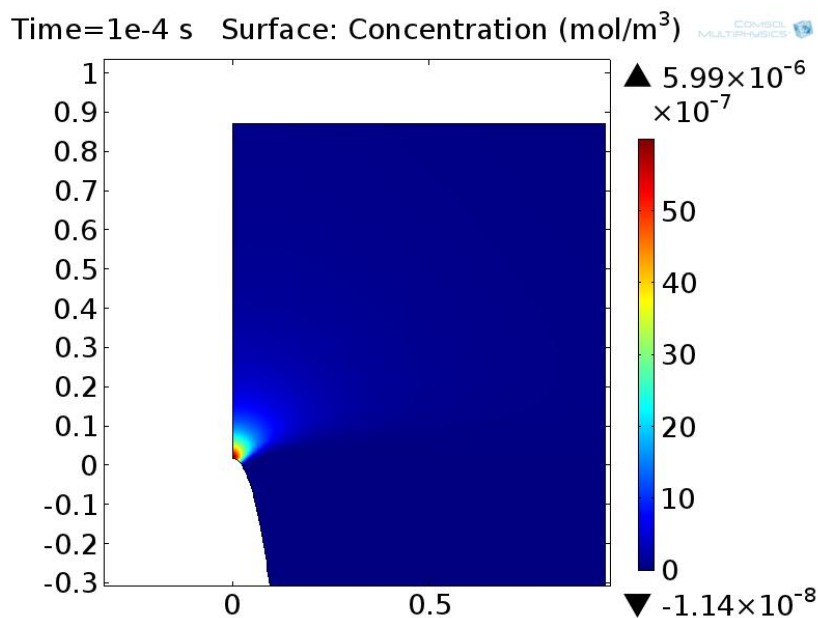


Рис.. Пространственное распределение концентрации первичных ионов для тока разряда 1 мкА. Моделирование

Таким образом, данная модель источника ионов с коронным разрядом ХИАД позволяет варьировать значения тока разряда при помощи установки соответствующего значения начальной концентрации этих частиц.

Дальнейший шаг модели состоит в расчете концентраций частиц, образованных в результате серии ион-молекулярных реакций, протекающих вне коронирующего слоя. В результате переноса заряда от первичных ионов к ионам-реагентам на выходе масс-анализатора наблюдается ионный состав. В предыдущих работах выявлено, что на состав ионов-реагентов влияет концентрация воды в воздухе в источнике ионов. Для более подробного анализа данной зависимости проведен численный расчет концентраций ионов-реагентов в зависимости от концентрации воды, результат представлен на рис. Ток разряда 1 мкА.

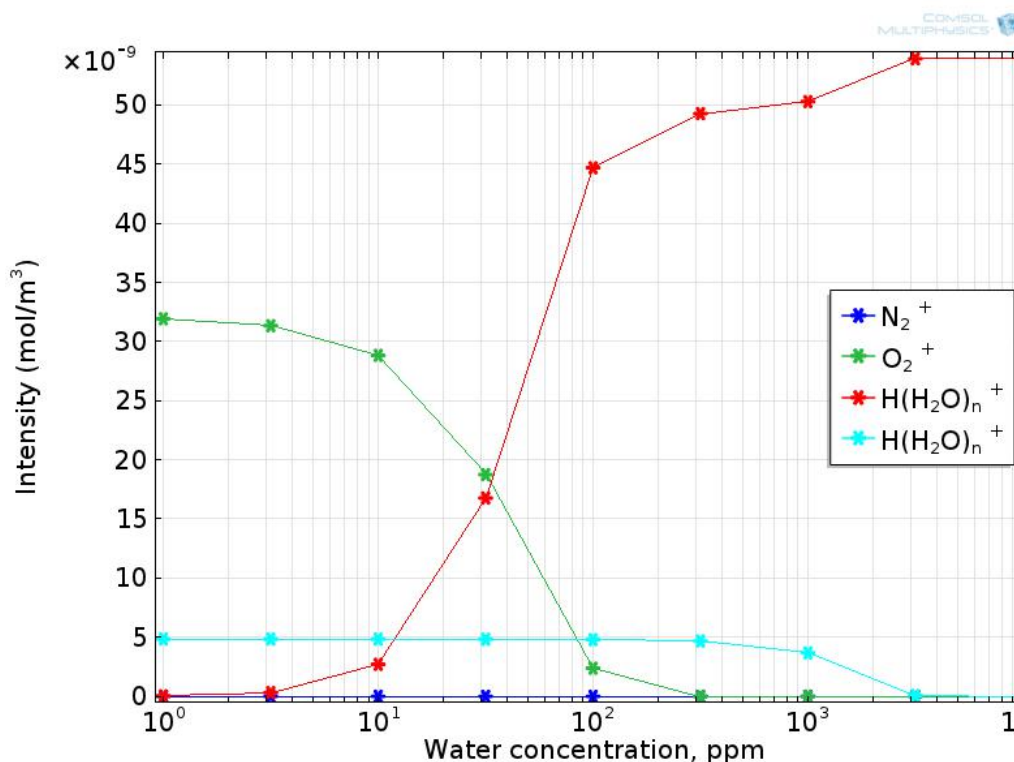


Рис.. Зависимость интенсивности ионов-реагентов от концентрации воды в воздухе. Моделирование

Для сравнения результатов численного моделирования на рис приведен экспериментальный график зависимости.

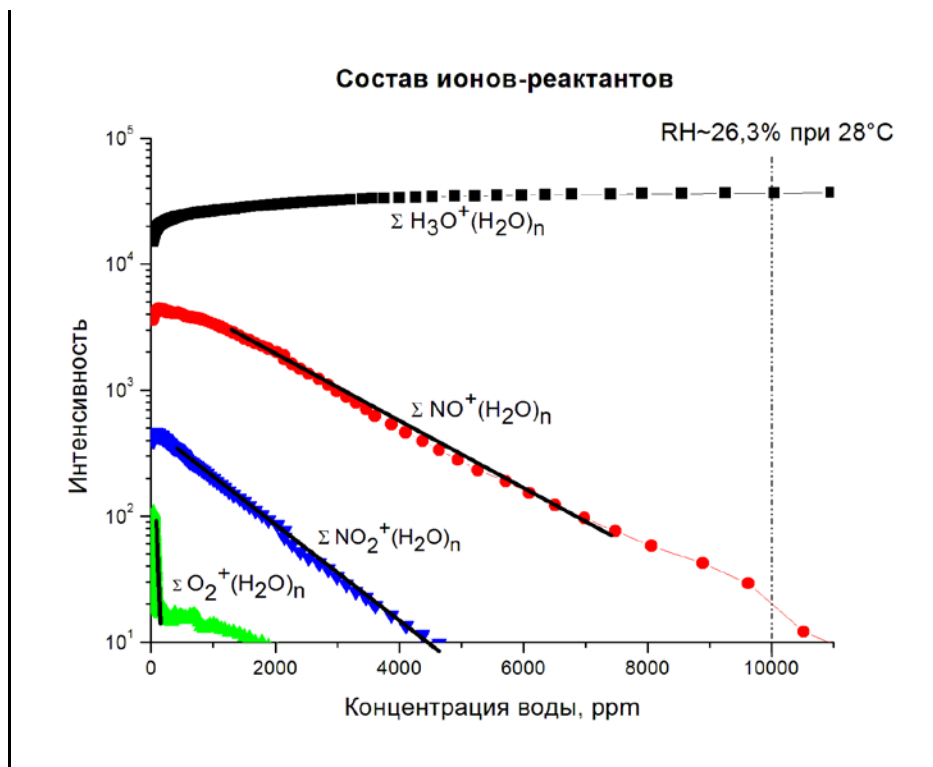


Рис.. Зависимость интенсивности ионов-реактантов от концентрации воды в воздухе. Эксперимент

Из графика видно, что качественное соответствие между моделью и экспериментальными данными по интенсивности ионов-реактантов наблюдается при концентрации воды от 2000-10000 ppm. Планируются дальнейшие эксперименты по изучению зависимости ионного состава при крайне низких концентрациях воды.

Также проведено моделирование зависимости ионного состава от расстояния вдоль оси симметрии для разных фиксированных значений концентрации воды, 10 ppm и 10000 ppm.

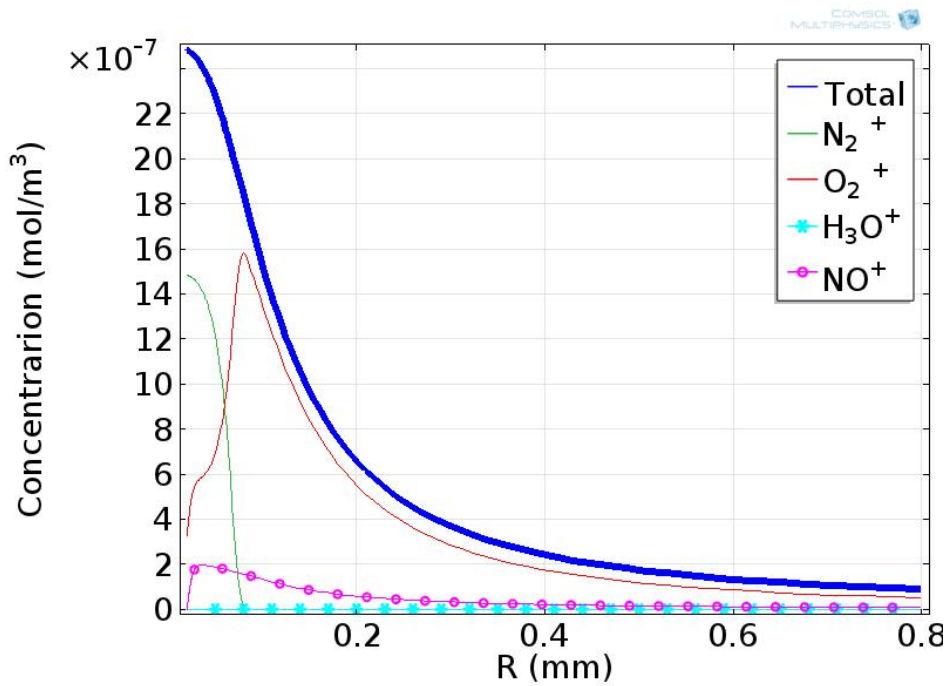


Рис.. Зависимость интенсивности ионов-реагентов от расстояния вдоль оси симметрии. Концентрация воды 10 ppm. Моделирование

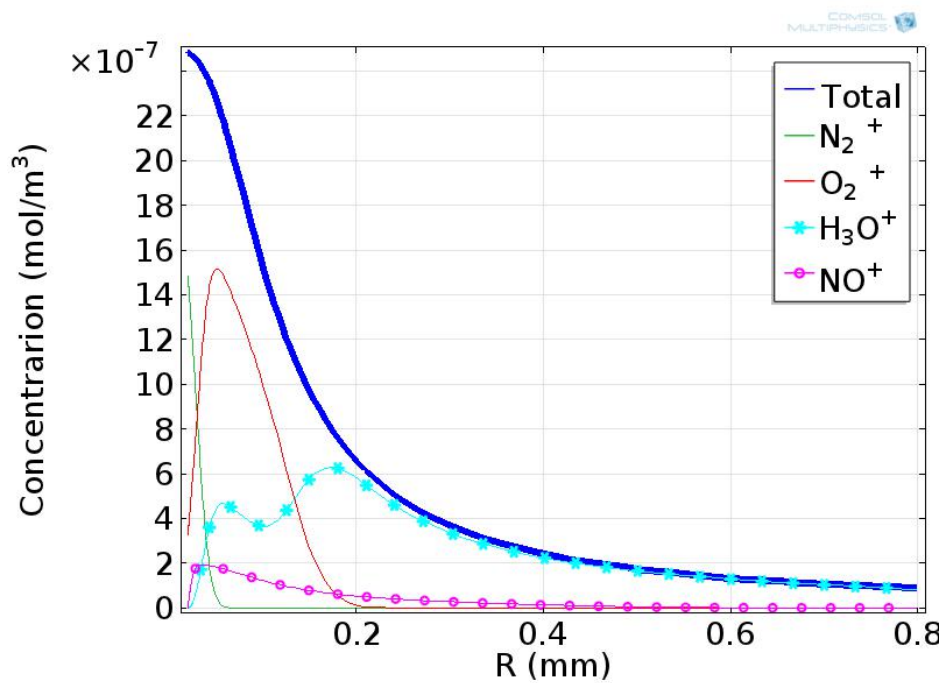


Рис.. Зависимость интенсивности ионов-реагентов от расстояния вдоль оси симметрии. Концентрация воды 10000 ppm. Моделирование

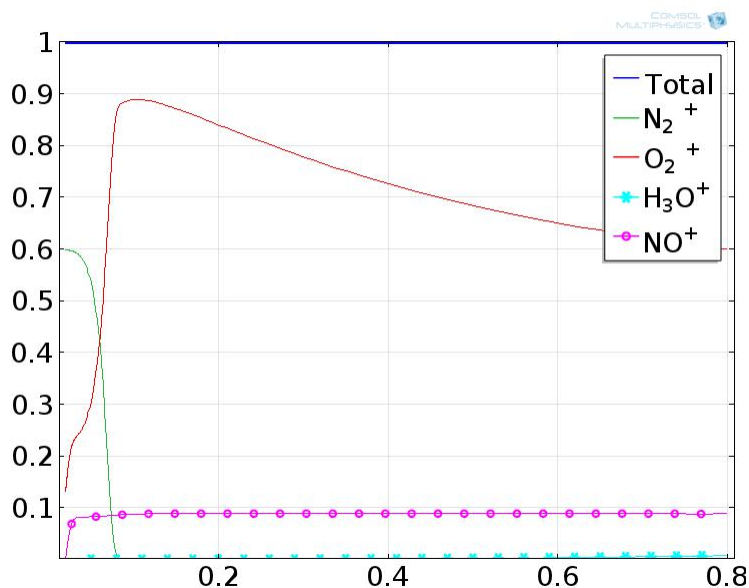
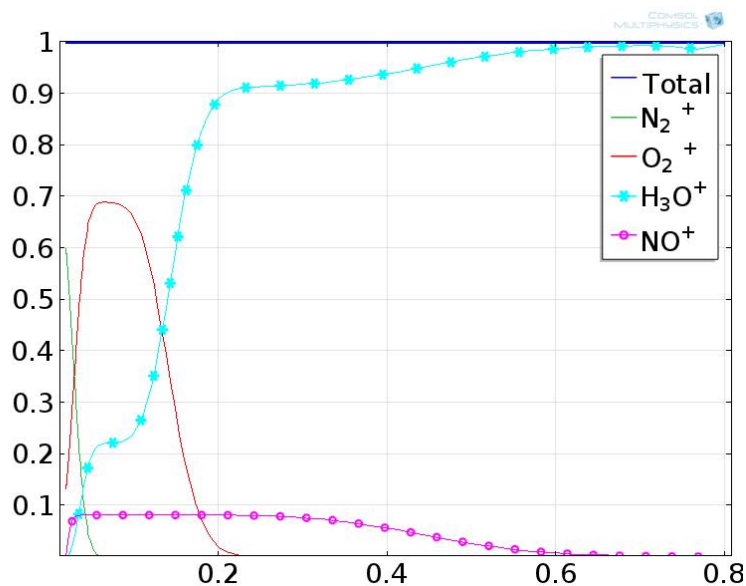


Рис.. Нормированная зависимость интенсивности ионов-реагентов от расстояния вдоль оси симметрии. Концентрация воды а) 10000 ppm и б) 10 ppm. Моделирование

Можно отметить сильное влияние концентрации воды на состав ионов-реагентов. При высокой концентрации 10000 ppm наибольшей интенсивность обладают ионы водные кластеры гидроксония. При низкой концентрации воды – основными ионами-реагентами выступают альтернативные ионы  $\text{NO}^+$  и их кластеры.



#### **4. Выводы и заключение**

В ходе данной работы была разработана и построена модель ион-молекулярных реакций, протекающих в положительно заряженной плазме коронного разряда в воздухе в осесимметричной геометрии, приближенной к геометрии исследуемого источника ионов. Модель выполнена в программной среде COMSOL Multiphysics.

Также были получены результаты моделирования для внешней области коронного разряда с учетом положительного ионного пространственного заряда, для различных значений концентрации воды. Эти результаты качественно соответствуют экспериментальным данным по зависимостям концентраций ионов-реагентов от влажности воздуха.

Планируется дальнейшее исследование процессов, проходящих в ионном источнике с химической ионизацией при атмосферном давлении, а также последующая разработка компьютерной модели этих процессов с целью оптимизации ионизации веществ различных классов, имеющих разные газо-фазные энергетические характеристики.

## 5. Список литературы

1. Bruins A.P. Mass spectrometry with ion sources operating at atmospheric pressure. *Mass Spectrometry Reviews*, 1991, v.10, p.53-77
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. Лозанский Э.Д., Фирсов О.Б. Теория искры. М.: Атомиздат, 1975, с.228
5. Shahin M.M. Mass spectrometric studies of corona discharges in air at atmospheric pressures. *Journal of Chemical Physics*, 1966, v.45, p.2600-2605
6. Pavlik M., Skalny J.D. Generation of  $[H_3O]^+(H_2O)_n$  Clusters by Positive Corona Discharge in Air. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1997, v.11, p.1757–1766
7. 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
8. Kambara H., Kanomata I. Determination of Impurities in Gases by Atmospheric Pressure Ionization Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 1977, v.49(2), p.270-275
9. Очиров О.О. Влияние внешних параметров среды на характеристики коронного разряда. НГУ, практикум электромагнетизма, 2012



10. Очиров О.О. Факторы, влияющие на образование ионов  $\text{NO}^+$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{O}_2^+$  в воздухе в масс-спектрометрическом источнике ионов с коронным разрядом. НГУ, атомный практикум, 2014
11. 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
12. Busman M., Sunner J., Vogel C.R. Space-charge-dominated mass spectrometry ion sources: modeling and sensitivity. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1991, v2, p.1-10
13. Ewing R.G., Waltman M.J., Atkinson D.A., Grate J.W., Hotchkiss P.J. The vapor pressures of explosives. *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, v.42, p.35-48
14. The National Institute of Standards and Technology (NIST) Chemistry WebBook [электронный ресурс], 2011. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 01.05.2015)
15. McDaniel E.W., Mason E.A. *The Mobility and Diffusion of Ions in Gases*. NY – London – Sydney – Toronto: John Wiley and Sons, 1973
16. Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. М.: Наука, 1996