

УДК 53 – 537.57+ 573.565

ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ/ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ СОРБИРОВАННЫХ В НАНОПОРИСТОМ КРЕМНИИ

© 2013 Д.С. Довженко, Ю.А. Кузищин, И.Л. Мартынов

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

Поступила в редакцию 15.01.2013

Данная статья посвящена изучению явления поверхностной лазерно-стимулированной десорбции/ионизации (SALDI) нитроароматических соединений, предварительно нанесенных на поверхность нано-пористого кремния из газовой фазы. Обнаружен ионный сигнал соответствующий ионам ТНТ в ионном спектре в спектрометре ионной подвижности, обнаружена десорбция ионов ТНТ.

Ключевые слова: спектрометрия ионной подвижности, пористый кремний, лазерно-стимулированная десорбция/ионизация.

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с широким развитием приборов для обнаружения следов взрывчатых веществ, работающих на принципах спектрометрии ионной подвижности, представляет интерес исследование лазерной десорбции/ионизации органических (в частности ароматических и нитроароматических) молекул с твердотельных подложек. Сочетание метода лазерной десорбции и спектрометрии ионной подвижности [1-4] позволяет создавать портативные высокочувствительные газоанализаторы. Основное применение такие приборы находят в задачах обнаружения следов присутствия взрывчатых, наркотических или отравляющих веществ. Особый интерес представляет лазерная десорбция/ионизация молекул с использованием наноструктурированных твердотельных подложек, в том числе, нанопористого кремния (ПК) [5, 6], отдельной задачей является изучение механизма образования ионов. Кроме того, интересны люминесцентные свойства ПК [7] и изменение кинетики люминесценции при сорбции на его поверхность паров ароматических молекул [8].

Работа посвящена изучению явления поверхностной лазерно-стимулированной десорбции/ионизации (SALDI) молекул нитроароматических соединений, предварительно сорбированных на поверхность нанопористого кремния из газовой фазы.

Довженко Дмитрий Сергеевич, студент 6-го курса кафедры №70. E-mail: dovzhenkods@gmail.com

Кузищин Юрий Александрович, аспирант кафедры № 81. E-mail: yriy.kuzma@gmail.com

Мартынов Игорь Леонидович, кандидат физико-математических наук, заведующий учебной лабораторией кафедры №81. E-mail: i.l.martynov@gmail.com

2. ОПИСАНИЕ РАБОТЫ

2.1. Описание установки

Установка, использованная в данной работе, состоит из 2-х частей: лазерной системы и спектрометра ионной подвижности. Лазерная система представляет собой Nd³⁺:YAG лазер, работающий в режиме модуляции добротности, с системой генерации гармоник. Непосредственно лазерная десорбция/ионизация с поверхности ПК производится с помощью лазерного излучения 4-й гармоники ($\lambda = 266\text{нм}$), при этой длине волны характерный коэффициент поглощения излучения в ПК составляет $0.2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ (рис.1). Частота лазерных импульсов составляла 10 Гц, удельной энергией импульса на поверхности ПК $E_{\text{уд}} = 50 \text{ мДж/см}^2$. Энергия и частота были выбраны для минимизации разрушения пористой структуры ПК за счет нагрева.

Принципиальная схема спектрометра ионной подвижности представлена на рис. 2. Основные элементы на схеме спектрометра: 1 – первый

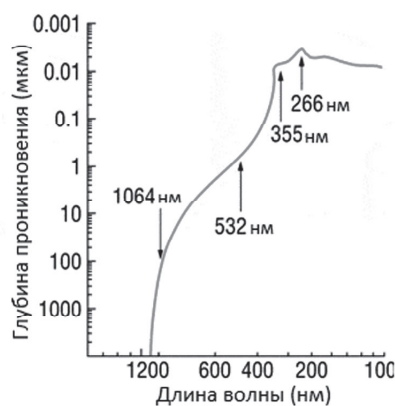


Рис. 1. Зависимость глубины проникновения излучения от длины волны

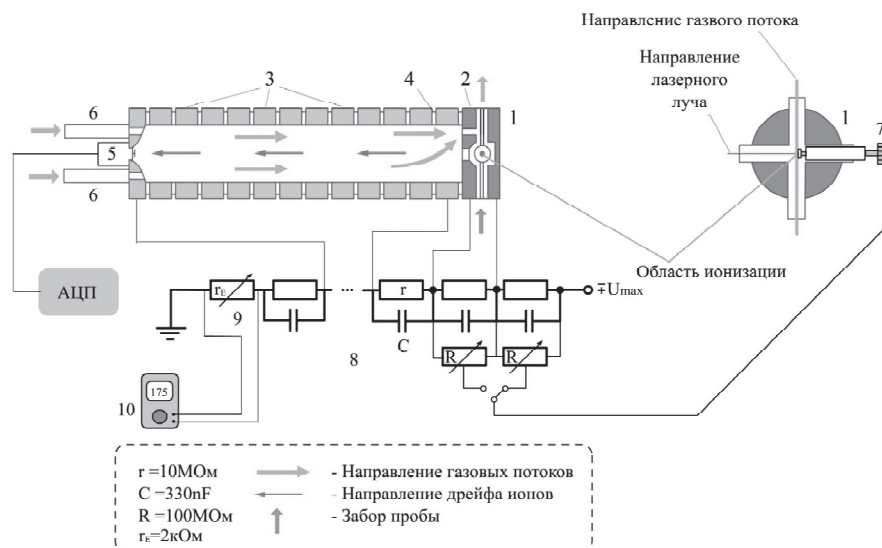


Рис. 2. Схема спектрометра ионной подвижности

электрод ионного источника, 2 – второй электрод ионного источника, 3 – электроды дрейфовой трубки, 4 – изоляторы, 5 – электрометрический усилитель, 6 - патроны с молекулярными ситами, 7 – шток, 8- делитель напряжения, 9 – калиброванный резистор, 10 – мультиметр.

конвекции составляет порядка 1 мин., а время установления давления насыщенных паров 3 мин. Таким образом, минимальное время сорбции составляет 3 мин. Однако, дальнейшие экспериментальные исследования показали, что оптимальное значение этого параметра составляет 10 мин.

2.2. Подготовка образцов

2.3 . Десорбция/ионизация

Образцы пористого кремния изготавливались из кремниевой монокристаллической подложки типа КЭС 0.01 Ом·см с ориентацией (111) посредством электрохимического травления в водном растворе плавиковой кислоты. Травление проводилось в течении 10 минут при плотности тока 10 мА/см². Для дополнительной генерации дырок, образец, во время травления, подвергался облучению галогеновой лампы. Соотношение $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}$ было выбрано 1 : 5.

В работе проводилось исследование ионного сигнала с образца пористого кремния в спектрометре ионной подвижности в разных средах (воздух, азот) при лазерной десорбции/ионизации после сорбции на него ТНТ. Минимальная температура, при которой наблюдался ионный сигнал ТНТ, составляла порядка 45°C. При этом, с ростом температуры сорбции наблюдалось увеличение амплитуды и временной устойчивости сигнала. На рис. 3 представлены типичные спектры ионной подвижности с поверхности ПК в различных газовых средах (воздух, азот), при температуре сорбции 55°C. На графике, соответствующем атмосфере воздуха (рис. 3, а) наблюдается 3 четко выраженных пика. Погрешность определения положения исследуемых пиков ионов составляет 1%. Самый крупный пик с временами дрейфа 40-55 мс – фоновый сигнал, представляет собой совокупность отрицательных ионов кислорода, их комплексов с молекулами воды и ионов молекул различных соединений, сорбированных в порах пористого кремния вместе с молекулами ТНТ.

Сорбция молекул осуществлялась из газовой фазы. Для этого пористый кремний выдерживали в насыщенных парах ТНТ при температуре в диапазоне от 40°C до 55°C. Было обнаружено пороговое значение температуры сорбции, при которой наблюдался сигнал ионов ТНТ, лежит в диапазоне от 40°C до 45°C, при этом концентрация молекул ТНТ в воздухе принимает значения от 70 до 130 ррб. Сорбционная камера представляла собой закрытый цилиндрический стеклянный сосуд, на дне которого установлен источник паров ТНТ, а в верхней части закреплялся образец ПК, высота камеры составляла 5 см. Время сорбции подбиралось так, чтобы оно, с одной стороны, было много больше времени установления давления насыщенных паров ТНТ, а с другой минимально возможное для получения устойчивого сигнала ионного тока.

Два пика с подвижностями 1.55 см²/В·с (время дрейфа 62 мс) и 2.48 см²/В·с (время дрейфа 38 мс) появляются после сорбции молекул ТНТ в порах пористого кремния. Пик с подвижностью 1.55 см²/В·с соответствует молекулам ТНТ и интерпретируется как (ТНТ-Н) [10]. Вертикальная линия, соответствующая подвижности 1.49 см²/В·с,

Численные оценки показали, что время установления теплового равновесия в камере за счет

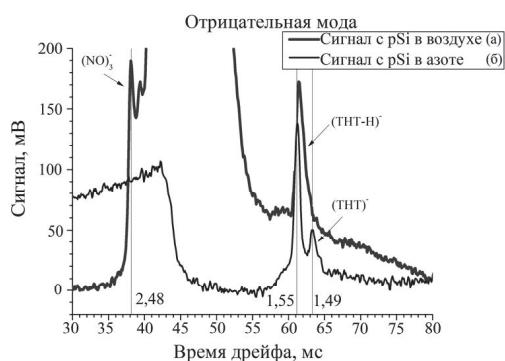


Рис. 3. Спектры ионной подвижности в различных газовых средах при лазерной десорбции/ионизации с поверхности пористого кремния после сорбции молекул ТНТ (55°C, 10 мин) (плотность энергии возбуждающего излучения 50 мДж/см²):
а – спектр в воздушной атмосфере (светло-серый)
б – спектр в атмосфере азота (тёмно-серый)

определяет положение ионов (ТНТ) которые наблюдаются только в атмосфере азота [10;11]. Пик с подвижностью 2.48 см²/В·с предположительно соответствует ионам (NO₃)⁻ [10]. Данные ионы, по-видимому, возникают вследствие диссоциации молекул ТНТ, результатом которой является отрыв нитрогруппы.

При переходе в атмосферу азота (рис. 3, б) амплитуда пика, соответствующего ионам (ТНТ-Н) практически не меняется. При этом, пик, соответствующий ионам (NO₃)⁻, практически исчезает. Кроме того, в спектре наблюдается растянутый во времени пик связанный с наличием остаточного кислорода в дрейфовой трубке.

Совокупность экспериментальных результатов, с учетом более ранних работ [11] позволяет утверждать, что ионы (ТНТ-Н) образуются на поверхности ПК, либо в его порах, в то время как ионы (NO₃)⁻ в газовой фазе за счет ион-молекулярных реакций.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе были проведены исследования процессов десорбции/ионизации ионов ТНТ, предварительно нанесенных на поверхность ПК, в спектрометре ионной подвижности. Получены следующие результаты:

1. После сорбции молекул тринитротолуола

на поверхность пористого кремния, при последующей лазерной десорбции/ионизации наблюдался ионный сигнал соответствующий ионам типа (ТНТ-Н).

2. Показано, что механизмы образования ионов ТНТ в случае лазерной ионизации в газовой фазе и в случае поверхностной десорбции/ионизации на ПК различны.

3. Пик, соответствующий ионам (NO₃)⁻, и сопровождающий пик (ТНТ-Н), по-видимому, возникает вследствие отрыва нитрогруппы у возбужденной молекулы ТНТ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hydrocarbon detection using laser ion mobility spectrometry / C. Oberhüttlinger, A. Langmeier, H. Oberpriller, M. Kessler, J. Goebel and G. Müller // Int. J. Ion Mobil. Spec. 2009, Vol. 12, 1, pp. 23-32.
2. Effects of laser beam parameters in laser-ion mobility spectrometry // G. A. Eiceman, V. J. Vandiver, C. S. Leasure, G. K. Anderson, Joe J. Tjee, Wayne C. Danen // Analytical Chemistry. 1986, Vol. 58, 8, pp. 1690-1695.
3. OPTIMARE Analytik GmbH & Co. KG. s.l.: <http://www.optimare.de/cms/en/divisions/alk/alk-products/lims.html> (дата обращения 12.09.2012).
4. Application of laser-based ion mobility (IM) spectrometry for the analysis of polycyclic aromatic compounds (PAC) and petroleum products in soils / C. Illenseer, H-G. Lüchmannsgraben, R. H. Schultze // Journal of Environmental Monitoring. 2003, Vol. 5, 5, pp. 780-785.
5. *Кашкаров П.К.* Необычные свойства пористого кремния // Соросовский образовательный журнал. 2005. №7.
6. *Wei J., Buriak J.M., Siuzdak G.* Desorption – ionization mass spectrometry on porous silicon // Nature. 1999. Vol. 399, № May. P. 243–246.
7. *Canham L.T.* Appl. Phys. Lett., 57, 1046 (1990).
8. О влиянии сорбции паров ароматических молекул на кинетику люминесценции нанопористого кремния. Всероссийская конференция по фотонике и информационной оптике: Сборник научных трудов / Ю.А. Кузищин, И.Л. Мартынов, Д.С. Довженко. М.: НИЯУ МИФИ, 2012. С.92-93.
9. *Пономарева А.А., Равдель А.М.* Краткий справочник физико-химических величин. Издание десятое, испр. и дополн. СПб: Иван Федоров. С. 117. Диффузиф. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т.2. С. 104.
10. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. / R.G. Ewing, D.A. Atkinson, G.A. Eiceman, G.J. Ewing // Talanta. 2001, Vol. 54. Pp. 515-529.
11. *Мартынов И.Л.* Механизмы образования ионов нитроароматических молекул в газовой фазе и на поверхности пористого кремния при УФ-лазерном воздействии: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М. НИЯУ МИФИ, 2011.

LASER-STIMULATED DESORPTION/IONIZATION OF MOLECULES OF NITROAROMATIC COMPOUNDS SORBED IN NANO-POROUS SILICON

© 2013 D.S. Dovzhenko, Y.A. Kuzishchin, I.L. Martynov

National Research Nuclear University «MEPhI», Moscow

In this article, phenomenon of surface laser-stimulated desorption/ionization (SALDI) of nitroaromatic compounds preliminarily sorbed on the porous silicon surface is observed. The ion signal corresponded to TNT ions was discovered in condition of IMS. Desorption of TNT ions was detected.

Key words: ion mobility spectrometry, porous silicon, laser-stimulated desorption/ionization.

Dmitriy Dovzhenko, student at the Department №70.

E-mail: dovzhenkods@gmail.com

Yriy Kuzishchin, Graduate Student at the Department №81.

E-mail: yriy.kuzma@gmail.com

Igor Martynov, Candidate of Physics and Mathematics, Head at the Educational Laboratory of Department №81.

E-mail: i.l.martynov@gmail.com