

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АДЕКВАТНОГО МАСС-СПЕКТРА В КВАДРУПОЛЬНОМ МАСС-АНАЛИЗАТОРЕ

В настоящее время квадрупольные масс-анализаторы занимают на мировом рынке первое место по количеству выпускаемых приборов [1]. Имея средние характеристики, квадрупольный масс-спектрометр, тем не менее, оказывается оптимальным с точки зрения отношения аналитических возможностей к стоимости. Этим, а также заметным прогрессом в области приборного воплощения заложенных в квадрупольный масс-анализатор принципов объясняется то прочное место, которое он занял в области аналитического приборостроения.

Вместе с тем, для квадрупольных масс-спектрометров и в настоящее время остается нерешенной задача получения адекватного масс-спектра, т.е. такого, в котором амплитуды пиков ионов различных масс соответствуют количествам этих ионов, образующихся при данном способе ионизации исследуемых веществ. В частности, теоретически отсутствующее, но реально существующее для квадрупольного масс-анализатора ограничение диапазона массовых чисел является следствием дискриминации ионов по массам в пределах расчетного диапазона.

Наряду с дискриминацией ионов по массам, вносимой квадрупольным масс-анализатором, необходимо рассматривать вклад других систем, входящих в состав масс-спектрометра, в искажение масс-спектральной информации, поскольку процессы, происходящие, например, в источнике ионов, также могут являться причиной дискриминаций.

Измерения проводились в режиме ионизации электронным ударом с использованием в качестве калибровочного вещества перфтортрибутиламина РГТВА РС-43 [2] или смеси инертных газов, при этом обеспечивался эффузионный напуск в высоковакуумную камеру масс-спектрометра.

И с т о ч н и к и о н о в с и о н и з а ц и е й э л е к т р о н н ы м у д а р о м

Особенностью источника ионов с электронным ударом, работающего совместно с квадрупольным масс-анализатором, является то, что для согласования эмиттанса ионного пучка, формируемого источником, с аксептансом масс-анализатора не требуется жесткой коллимации пучка. Этим обуславливается высокая чувствительность масс-спектрометра в области легких масс. Уменьшение чувствительности в области тяжелых масс принято связывать с краевыми эффектами квадрупольного масс-анализатора. Можно показать, что физические процессы, происходящие в источнике ионов,

вносят значительный вклад в дискриминацию тяжелых масс. Наибольшую роль среди этих процессов играет пиролиз молекул и их тяжелых осколков на нагреваемых элементах источника ионов, температура которых изменяется при изменении режима работы источника.

Для выяснения роли режимов работы источника ионов в дискриминации ионов по массам проводилось сравнение распределений интенсивностей линий в масс-спектрах перфтортрибутиламина $(C_4F_9)_3N$ при различной величине тока эмиссии ионизирующих электронов с прямонакального катода электронной пушки источника. В эксперименте ток накала I_n изменялся от 0 до 5 А, ток эмиссии при этом i_e менялся от 0 до 1 мА. Другие параметры источника ионов во время экспериментов поддерживались постоянными. Конструкция крепления источника к масс-анализатору обеспечивает минимальную теплопередачу (только за счет излучения), нагрев элементов источника от катода происходит за счет излучения и через детали крепления. При этом температура элементов источника ионов возрастает с увеличением мощности, выделяющейся на катоде, и медленно изменяется во времени при колебаниях мощности.

На рис.1 представлены зависимости интенсивностей ионов основных осколков

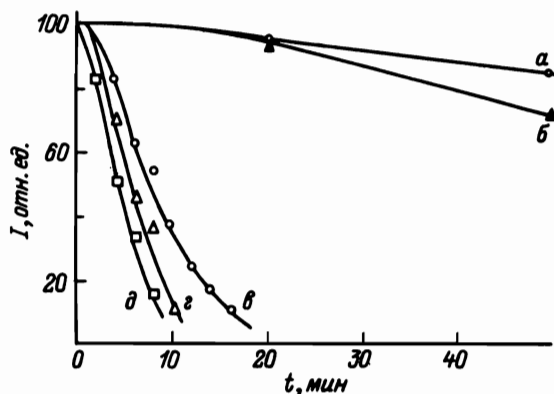


Рис.1. Временная зависимость интенсивности линий пиков осколков перфтортрибутиламина

перфтортрибутиламина по мере роста температуры источника с течением времени при двух значениях тока эмиссии электронов: $i_e = 0,01$ мА (а, б) и $i_e = 0,8$ мА (в, г). Интенсивность линий в масс-спектре нормировалась на максимальный осколочный пик иона CF_3^+ с $m/e = 69$. Как видно из представленных зависимостей, при токе эмиссии $i_e = 0,01$ мА, "холодном" источнике ионов, интенсивности линий ионов, соответствующих массам осколков $(C_4F_9)_3N$ с $m/e = 134$ $C_3F_5^+$ (а); $m/e = 219$ $C_5F_9^+$ (б), за время порядка 60 мин уменьшаются соответственно на 10 и 20 %. Но при токе эмиссии

$i_e = 0,8$ мА, "горячем" источнике ионов, интенсивности линий в масс-спектре тех же ионов (в, г) уменьшаются в несколько раз за время меньше 16 мин. Видно, что интенсивность линий, соответствующих легким осколочным ионам, сохраняется в спектре дольше, медленнее спадает. Отсутствие осколочного иона с $m/e = 414$ $C_8F_{16}^+$ при токе эмиссии $i_e = 0,01$ мА объясняется низкой абсолютной интенсивностью этого иона по сравнению со случаем, когда $i_e = 0,8$ мА (в).

При записи масс-спектра перфтортрибутиламина с "холодным" источником при $i_e = 0,01$ мА, после предварительного прогрева ампулы с пробой до $300^\circ C$ и последующим ее охлаждением до $80^\circ C$, при которых производился напуск паров вещества в масс-спектрометр, было получено соотношение интенсивностей линий осколочных ионов соответствующее соотношению, приведенному на рис.1, при тех же условиях. Этот результат позволяет сделать вывод, что деструкция молекул $(C_4F_9)_3N$ происходит на элементах источника ионов, находящихся при температуре более $300^\circ C$.

Для выяснения вопроса, не вносятся ли в масс-спектр искажения при токе $i_e = 0,8$ мА в зависимости от времени за счет каких-либо неучтенных эффектов, на-

пример, объемного заряда, были проведены аналогичные эксперименты для смеси инертных газов He , Ne , Ar , Kr , Xe . Интенсивности линий ионов инертных газов в масс-спектре, нормированные на интенсивность линии $^{40}Ar^+$, оставались постоянными с точностью не хуже 3 % в течение 60 мин после включения прибора.

На рис.2 представлено изменение интенсивности линий осколочных ионов перфтортрибутиламина при переходе от "холодного" к "горячему" источнику. Кривая 1

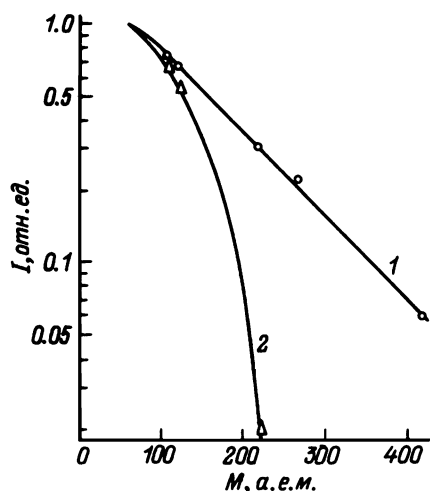


Рис.2. Дискриминация по массам в квадрупольном масс-спектрометре

получена непосредственно после включения источника в (течение 2 мин), а кривая 2 после прогрева источника в течение восьми часов при токе эмиссии катода $i_c=0,8$ мА. Точки на кривых получены на квадрупольном масс-анализаторе МС7303 при нормировке интенсивности соответствующих пиков масс-спектров в названных режимах работы источника, на интенсивности тех же пиков в масс-спектрах, полученных для перфтортрибутиламина ГС-43 на МС 9 [2] и в собственных экспериментах на однокаскадном магнитном масс-спектрометре. Источники ионов этих приборов имеют маломощные катоды и толсто-

стенные с хорошим теплоотводом ионизационные камеры, в связи с чем пиролиз на элементах источника можно считать пренебрежительно малым. Разброс интенсивностей линий одинаковых осколочных ионов в масс-спектрах, полученных в работе [2] и экспериментах данной статьи, на однокаскадном магнитном масс-спектрометре составил не более 10 %. Таким образом, пиролиз на горячих элементах источника ионов с электронным ударом квадрупольного масс-спектрометра является ранее не учитываемой причиной дискриминаций тяжелых ионов органических веществ в масс-спектрометрах этого типа. Получение надежной информации требует тщательного контроля и снижения температуры близких к области ионизации элементов источника ионов.

К в а д р у п о л ь н ы й м а с с - а н а л и з а т о р

Стало общепринятым [3] считать, что причиной дискриминации ионов по массам в квадрупольном масс-анализаторе является наличие трех основных факторов: конечной длины анализатора, неточностей в распределении потенциала по гиперболическому закону при его аппроксимации полем электродов круглого сечения, а также краевого поля на выходе и входе из масс-анализатора.

Увеличение длины усложняет изготовление стержней анализатора с заданной точностью, не приводя, таким образом, к существенному росту разрешающей способности, как этого можно было бы ожидать. В настоящее время оптимальным считается масс-анализатор с радиусом пролетного пространства $r_0=13-15$ мм и длиной стержней $L=250-300$ мм. Увеличение электрической длины масс-анализатора за счет роста рабочей частоты (количество высокочастотных колебаний иона пропорционально частоте) приводит к необходимости увеличения амплитуды переменного напряжения пропорционально квадрату частоты для сохранения величины диапазона массовых чисел [4], но ограничением становится электрическая прочность масс-анализатора.

Ошибка в распределении потенциала при имитации гиперболического закона полем электродов круглого сечения приводит к снижению пропускания масс-анализатора при настройке его на высокую разрешающую способность из-за потери части стабильных ионов; удаляющихся от оси анализатора на расстояние, при котором напряженность аппроксимирующего поля оказывается ниже расчетной.

Действие краевого поля частично может быть скомпенсировано введением полей, содержащих только высокочастотную составляющую, что обеспечивает стабильность ионов с массой, на которую настроен масс-анализатор. Это было осуществлено введением конических насадок на электродах [5, 6] или дополнительными трубчатыми вставками цилиндрической формы [7] между электродами на входе масс-анализатора. Детали изготовлялись из материала, характеризующегося как "плохой диэлектрик", были опробованы ферриты на основе никель-цинковой керамики, диэлектрик с тонким проводящим покрытием (толщина слоя менее скин-слоя на рабочей частоте), а также природный мрамор. Несмотря на значительное увеличение пропускания при одинаковой разрешающей способности в масс-анализаторе с такой модификацией краевого поля, по сравнению с обычным [8], — этот способ снижения влияния краевого поля оказался непрактичным вследствие быстрого изменения поверхности вводимых деталей при работе масс-анализатора, что приводило к нестабильности получаемых характеристик. Кроме того, прогрев такого масс-анализатора невозможен.

В настоящее время нашли широкое применение радиочастотные предфильтры — отрезки электродов длиной 10–20 мм, соединенные с основными электродами через диэлектрические шайбы, образующие емкостную связь, и соединенные с заземленным корпусом масс-анализатора через высокоомные сопротивления ($10^6 - 10^7$ Ом). Создаваемые предфильтрами поле содержит только высокочастотную составляющую, что соответствует горизонтальному положению линии развертки (рис.3) и обеспечивает в краевом поле стабильность ионов, имеющих массу, на которую настроен анализатор, а также ионов с большей массой.

Существует еще один способ компенсации влияния краевого поля масс-анализатора. Суть его состоит в том, что условия прохождения краевого поля поддерживаются оптимальными для ионов с различным массовым числом. В силу различия в скорости ионов различных масс они, соответственно, будут совершать разное количество высокочастотных колебаний на длине краевого поля. Зависимость эффективного полного пропускания масс-анализатора от количества периодов высокочастотных колебаний, претерпеваемых ионами на длине краевого поля, обуславливает дискриминационный эффект [8]. Увеличение скорости ионов в масс-анализаторе при развертке масс-спектра нецелесообразно, поскольку приводит к снижению разрешающей способности из-за снижения количества высокочастотных колебаний в соответствии с соотношением [9] $R_{q,1} = (n_{\text{л.в.ч.}})^2/h$, где $R_{q,1}$ — разрешающая способность на уровне 10 % высоты пиков, $n_{\text{л.в.ч.}}$ — количество высокочастотных колебаний, совершаемых ионами на длине L масс-анализатора, $h \approx 25$. Как видно из рис.4 опти-

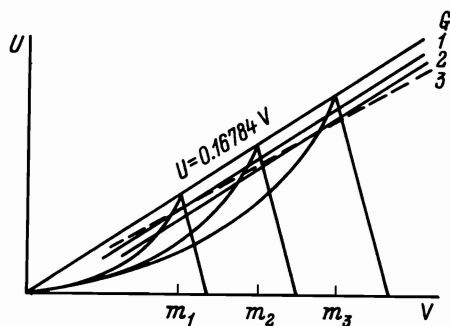


Рис.3. Ход линий развертки, обеспечивающих увеличение разрешающей способности по мере роста массового числа (M): 1— $R=2M$; 2— $R=M$; 3— $R=2M$ в начале массовой шкалы и $R=M$ в конце шкалы

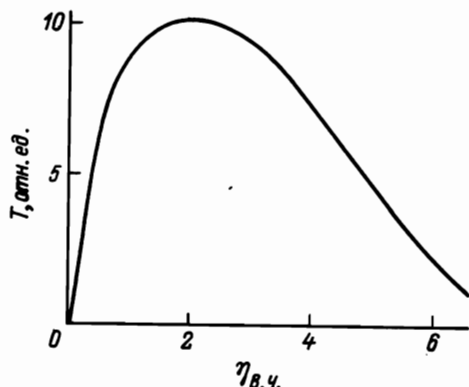


Рис.4. Зависимость пропускания квадрупольного анализатора от количества высокочастотных колебаний в краевом поле для ионов любой массы

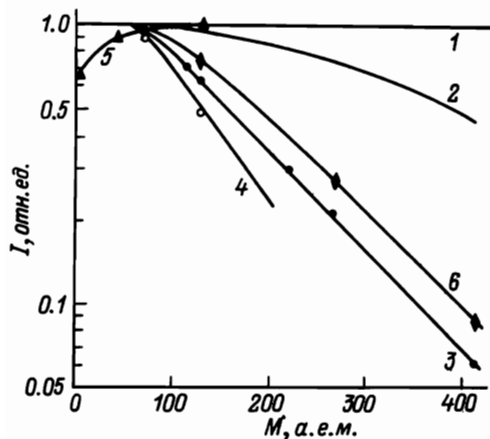


Рис.5. Изменение дискриминации ионов по массам при изменении потенциала на входной диафрагме

мальное пропускание соответствует такой скорости ионов, при которой они успевают совершить приблизительно два высокочастотных колебания на длине краевого поля. В масс-спектрометре МС7303 имеется возможность регулировать время прохождения ионами краевого поля в зависимости от массы изменением потенциала входной диафрагмы, разделяющей ионно-оптическую систему источника ионов и поле масс-анализатора. Варьируя значение потенциала на входной диафрагме при настройке масс-спектрометра на определенную массу, можно подобрать для ионов этой массы условия оптимального прохождения краевого поля и повысить пропускание на этой массе. Для подтверждения последнего сравним представленные на рис.5 зависимости: 3— постоянный потенциал на входной диафрагме, выбранный таким образом, чтобы все ионы совершали два высокочастотных колебания на длине краевого поля, 6—линейно возрастающий потенциал на диафрагме, выбранный таким образом, чтобы все ионы совершали два высокочастотных колебания на длине краевого поля.

Зависимость пропускания от массового числа может определяться для реального масс-анализатора настройкой разрешающей способности, т.е. наклоном линии развертки на диаграмме стабильности. На рис.3 показаны различные варианты настройки масс-анализатора. В координатах U и V можно представить ряд диаграмм стабильности для последовательности массовых чисел [10]. Большинство квадрупольных масс-спектрометров работает в режиме, соответствующем линейному росту разреша-

ющей способности R с ростом массового числа, линии в масс-спектре при этом имеют одинаковую ширину. Изменяя наклон линии развертки и смещая ее параллельно самой себе, можно получить режимы настройки, при которых ширина линий в спектре будет либо уменьшаться, либо увеличиваться. В первом случае дискриминация по массам выражена более сильно, во втором — имеется возможность подобрать такое положение линии развертки, при котором получаемый с помощью квадрупольного анализатора масс-спектр будет в некотором диапазоне массовых чисел наименьшим образом отличаться от масс-спектра, полученного на статическом бездискриминационном приборе. Такой настройке анализатора соответствует зависимость 3 (см.рис.3), а получаемый

при этом масс-спектр характеризуется дискриминационной кривой 5 (см.рис.5). Абсолютная интенсивность линий в таком спектре занижена. На рис.5 представлена зависимость дискриминации от массы в квадрупольном масс-анализаторе. Зависимость 1, соответствующая идеальному случаю, когда дискриминация анализатора отсутствует, получена на статических масс-спектрометрах MS9 и отечественном масс-спектрометре с одинарной фокусировкой; зависимость 2 соответствует квадрупольному анализатору с гиперболическими электродами [1]; зависимость 3 отражает настройку анализатора на разрешающую способность $R=M$, что соответствует линии 2 рис.3; зависимость 4 отражает настройку анализатора на разрешающую способность $R = 2M$, что соответствует линии 1 на рис.3; зависимость 5 отражает настройку анализатора, соответствует линии 3 рис.3.

Д е т е к т о р

В большинстве масс-спектрометрических приборов в качестве детектора ионов в системе регистрации используются вторичные электронные умножители (ВЭУ) открытого типа, обладающие требуемым быстродействием регистрации сигналов. Хорошо известно [11], что коэффициент ион-электронной эмиссии γ , вызываемой атомарными ионами при их взаимодействии с поверхностью твердого тела, зависит от массы, энергии, электронной конфигурации, энергии ионизации, зарядового состояния, а также свойств поверхности и т.д. Для количественной интерпретации масс-спектрометрических исследований необходимо знание зависимости γ при взаимодействии ионов исследуемых веществ с поверхностью первого динода умножителя, т.к. коэффициент усиления умножителя $\eta \sim \gamma$. На рис.6 представлена зависимость η от массы иона при масс-спектрометрической регистрации смесей инертных газов при энергии взаимодействия ионов с первым динодом 4 кэВ. Коэффициент умножения определялся по известной методике как отношение тока умножителя к току коллектора. Ионы получены в источнике с электронным ударом. Различная эффективность регистрации ионов одного сорта дает существенный вклад в дискриминацию ионов по массам в масс-спектре такого типа. Полученные результаты хорошо согласуются с данными [11] о взаимодействии ионов инертных газов с поверхностью твердого тела. В каждом конкретном случае необходимо учитывать дискриминацию по массам, вносимую детектором, и ее величину.

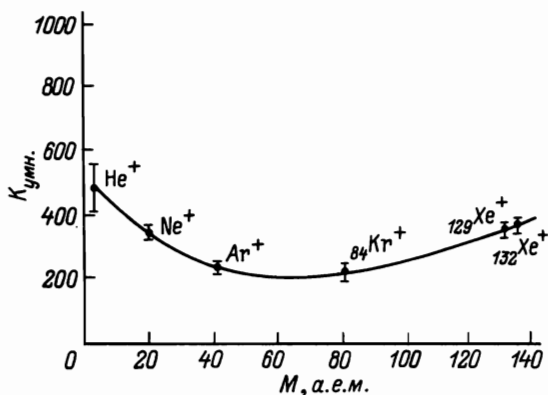


Рис.6. Зависимость эффективности регистрации ионов инертных газов от их массы умножителем ВЭУ-2А при энергии взаимодействия 4 кэВ

Для решения задачи получения адекватного масс-спектра, который отражал бы реально существующее относительное количество ионов различных видов, образующихся при данном способе ионизации исследуемого вещества, для правильной теоретической интерпретации результатов недостаточно общепринятого проведения калибровки масс-спектрометра по реперному веществу, например, перфтортрибутилмину для источника

ионов с электронным ударом. Калибровка может, только с определенной достоверностью, гарантировать воспроизведение условий анализа. Наиболее близко масс-спектр будет отражать реальное относительное количество ионов по массам только в случае учета всех причин, приводящих к дискриминации ионов по массам. Исходя из результатов данной работы, к дискриминациям ионов по массе приводят температура источника ионов, режим настройки масс-анализатора, детектор ионов в системе регистрации.

Таким образом, масс-спектрометрическая установка должна быть оснащена комплексом методик, позволяющих измерять эффекты дискриминации ионов по массам, чтобы вносить соответствующие поправки в относительные интенсивности линий ионов в масс-спектрах. Это, в свою очередь, позволит получать достоверную информацию об анализируемом веществе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunnee C.//Int. J.Mass Spectrom.Ion Processes.1987. V.76. P. 125.
2. The Majority of Peaks in the Spectrum of Heptacosafurotributylamine (Perfluorotributylamine) Have Been Identified By The MS9//Riber. 1976.
3. Dawson P.H.(ed)//Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications.Elsevier, Amsterdam. 1976.
4. Feser K. and Kogler//J.Chromatogr.Sci.1979. V. 17. P. 57.
5. Brubaker W.M. Us Patent N 3473019. 1976.
6. Extranuclear Laboratories Inc. G.B.Patent N 140634. 1977.
7. Fite W.L. Extranuclear Laboratories Inc.US Patent N 3937954. 1976.
8. Dawson P.H.//Advances in Electronics and Electron Physics. 1980. V.53.
9. Austin W.E.,Holme A.E., LeckJ.H.//Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications.1976. P. 121.
- 10.Sakai et al. US Patent N 3784814. 1974.
11. Каминский М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металла. М.: Мир, 1978.-С.506.