

УДК 621.384.8: 537.534.7

© А. Ф. Кузьмин

УЛУЧШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АНАЛИТИЧЕСКОГО КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-АНАЛИЗАТОРА ПРИ РАБОТЕ С ИОНАМИ НИЗКИХ ЭНЕРГИЙ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ПРЕДФИЛЬТРОВ

Рассмотрена возможность повышения чувствительности, разрешающей способности и улучшения формы ионных пиков при работе квадрупольного масс-анализатора с ионами низких энергий без применения предфильтров. Экспериментально показано, что это достигается увеличением по определенному закону скорости ввода ионов во входное краевое поле масс-анализатора при сохранении исходной рабочей скорости ионов внутри масс-анализатора. Так, для ионов с массой 502 а.е.м. с рабочей энергией 5 эВ за счет увеличения скорости ввода этих ионов в краевое поле анализатора примерно в 2.5 раза по сравнению с рабочей скоростью достигалось увеличение чувствительности на 360 % при сохранении исходной разрешающей способности либо увеличение разрешающей способности примерно в 2 раза при сохранении исходной чувствительности с одновременным улучшением формы ионных пиков в масс-спектрах.

Кл. сл.: квадрупольный масс-анализатор, краевое поле, дискриминация по массам

ВВЕДЕНИЕ

Общепринятой оптимальной величиной начальной энергии, с которой ионные пучки вводятся в квадрупольный масс-анализатор [1], являются энергии в интервале 5–10 эВ [2]. Указанные величины являются компромиссом между по возможности достаточно медленным движением ионов вдоль оси анализатора и по возможности достаточно быстрым прохождением ионами входного краевого поля анализатора [2]. Чем медленнее ион движется вдоль оси анализатора, тем больше колебаний он совершает, тем выше разрешающая способность и при прочих равных условиях тем более короткий анализатор и тем менее мощный ВЧ-генератор могут быть использованы для достижения одних и тех же параметров. В целом это ведет к упрощению аппаратуры и снижению ее стоимости.

Чем быстрее ионы пересекают зону входного краевого поля анализатора, тем меньше их теряется при вводе в анализатор, что особенно критично для ионов тяжелых масс, тем выше чувствительность анализатора и шире его фактический диапазон по массам.

Основной причиной потерь ионов во входном краевом поле помимо нарушения гиперболичности и появления осевой составляющей поля является тот факт, что в тот момент, когда анализатор настроен на пропускание ионов строго определенной массы, т. е. траектории этих ионов внутри анализатора стабильны одновременно в X- и

Y-плоскостях, их траектории в краевом поле принципиально нестабильны в Y-плоскости вследствие того, что краевое поле всегда существенно слабее рабочего поля. В результате рабочая точка на линии развертки выходит за пределы диаграммы устойчивости (в координатах a и q функций Матье), смещаясь в область более малых значений параметров a и q [1–3]. Амплитуды колебаний этих ионов нарастают экспоненциально с каждым последующим колебанием. В итоге большая часть ионов входит в рабочее поле анализатора с недопустимо большими углами и координатами входа и теряется в анализаторе.

Предложен ряд способов, улучшающих прохождение ионов через входное краевое поле квадрупольного масс-анализатора, либо исключаяющих его влияние [4–8]. Однако практическое применение получил только способ [8], позволяющий снизить относительный уровень постоянной составляющей в краевом поле за счет применения предфильтров [9, 10].

В настоящей работе показано, как другим технически простым способом, а именно, пробросом ионов через наиболее критичную область зоны входного краевого поля на более высоких скоростях, чем рабочие скорости, можно достичь увеличения чувствительности, разрешающей способности и улучшения формы ионных пиков в квадрупольном масс-анализаторе. Такое техническое решение было применено в квадрупольном масс-спектрометре МС7303-2М, разработанном для нужд Минатома РФ.

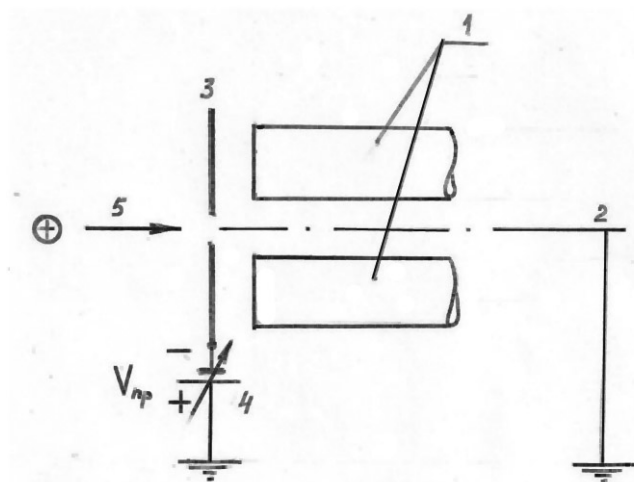


Рис. 1. Зона входного краевого поля масс-анализатора.

1 — электроды анализатора, 2 — ось сборки блока электродов анализатора, 3 — входная диафрагма с входным отверстием, 4 — источник электрического питания входной диафрагмы, 5 — направление ввода ионов в анализатор

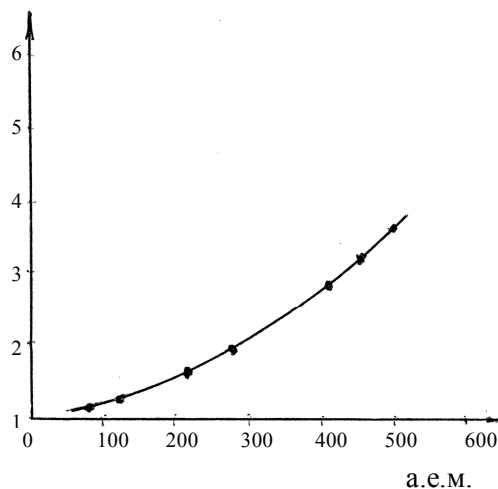


Рис. 2. Относительное увеличение интенсивности ионного тока в масс-спектре перфтортрибутиламина в режиме проброса в зависимости от массы иона

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ПРИМЕНЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

В настоящей работе рассматривается только входное краевое поле квадрупольного масс-анализатора, т. к. выходное краевое поле в общем случае влияет на характеристики анализатора в меньшей степени, поскольку ионы с выхода анализатора обычно без особых потерь вытягивают сильным полем вторично-электронного умножителя через большое отверстие в выходной диафрагме.

Зона входного краевого поля анализатора представлена на рис. 1. Смысл проброса ионов через эту зону заключается в том, чтобы заставить ионы пересечь ту часть зоны краевого поля, где его напряженность мала, (т. е. Y -нестабильность траекторий велика) за возможно меньшее время, уменьшив этим "разбалтывание" траекторий ионов, входящих в область двумерного поля анализатора.

Увеличение скорости ионов достигается подачей на входную диафрагму 3 разгонного потенциала 4 (рис. 1). В этом случае разогнанные ионы пересекают плоскость входного отверстия этой диафрагмы не с рабочей, а с большей скоростью и далее, тормозясь этим же потенциалом по мере входа в анализатор, снова приобретают начальную рабочую скорость в области поля анализатора, где краевым полем можно пренебречь.

Однако подача разгонного потенциала на входную диафрагму одновременно ведет к искажению

двумерного рабочего поля анализатора в начальной части поля, что критически влияет на все его аналитические параметры. Поэтому цель эксперимента заключалась в определении такого закона изменения разгонного потенциала на входной диафрагме в зависимости от массы иона, при котором, с одной стороны, достигалось увеличение скорости пролета ионом краевого поля и за счет этого увеличение чувствительности, а с другой стороны, искажение рабочего поля анализатора разгонным потенциалом оставалось еще несущественным, что контролировалось по сохранению исходной разрешающей способности анализатора.

В экспериментах использовался масс-анализатор с прецизионными молибденовыми электродами диаметром 15 и длиной 270 мм. Точность сборки блока электродов анализатора, выполненной на прецизионных изоляторах из керамического материала К-95 путем селективной сборки, составляла ≈ 1 мкм. Разброс входного ионного пучка по энергиям составлял примерно $\pm 10\%$, по углу $\pm 5^\circ$; диаметр отверстия во входной диафрагме был равен 2 мм, рабочая энергия ионов была равна 5 эВ. Питание масс-анализатора осуществлялось от прецизионного ВЧ-генератора, работавшего на частоте 1.5 МГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2. представлена зависимость относительного увеличения интенсивности пиков в масс-

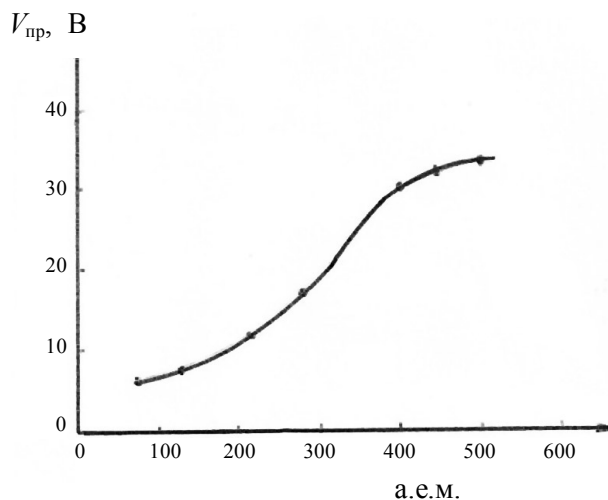


Рис. 3. Зависимость потенциала проброса $V_{пр}$ на входной диафрагме квадрупольного масс-анализатора от массы иона

спектре перфтортрибутиламина для ионов различных масс при применении режима проброса ионов через входное краевое поле анализатора по сравнению с режимом, при котором проброс отсутствует. Из представленной зависимости следует, что наибольший рост чувствительности (в 3.6 раза) наблюдается на наиболее тяжелых массах, в нашем случае на массе 502 а.е.м., тогда как на массе 100 а.е.м. возрастания интенсивности практически не наблюдалось.

На рис. 3 представлена кривая, показывающая значения величин потенциала проброса $V_{пр}$ на входной диафрагме для ионов различных масс, при которых была снята кривая, приведенная на рис. 2. Указанные величины потенциалов проброса для каждого из значений массы являлись предельными, т. к. дальнейшее увеличение потенциала проброса для каждой из масс приводило к ухудшению исходной разрешающей способности из-за возрастания искажений поля анализатора. Кривые рис. 2 и рис. 3 получены путем измерения интенсивности ионных пиков 69, 131, 219, 264, 414 и 502 а.е.м. в масс-спектре перфтортрибутиламина.

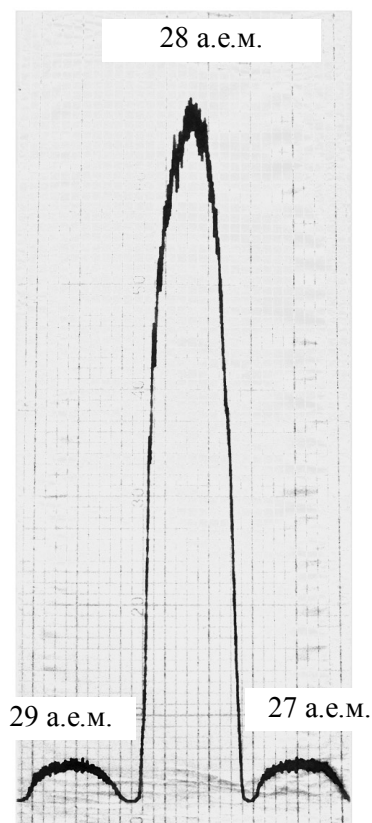


Рис. 4. Форма ионных пиков в области легких масс (27, 28, 29 а.е.м.)

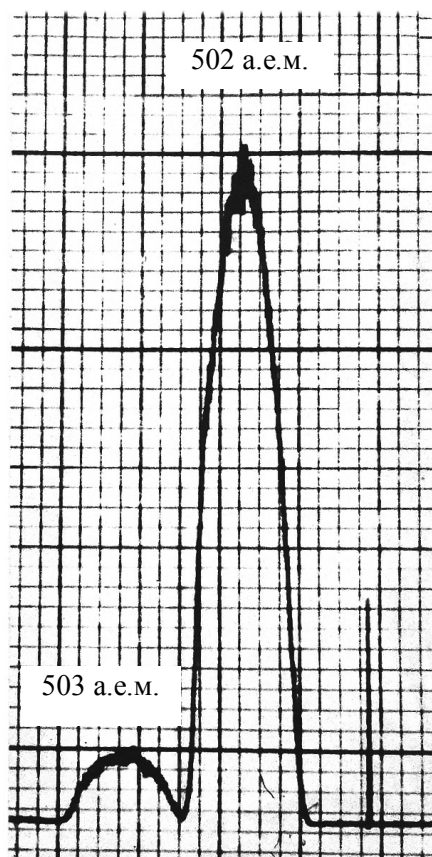


Рис. 5. Форма ионных пиков в области тяжелых масс (502, 503 а.е.м.)

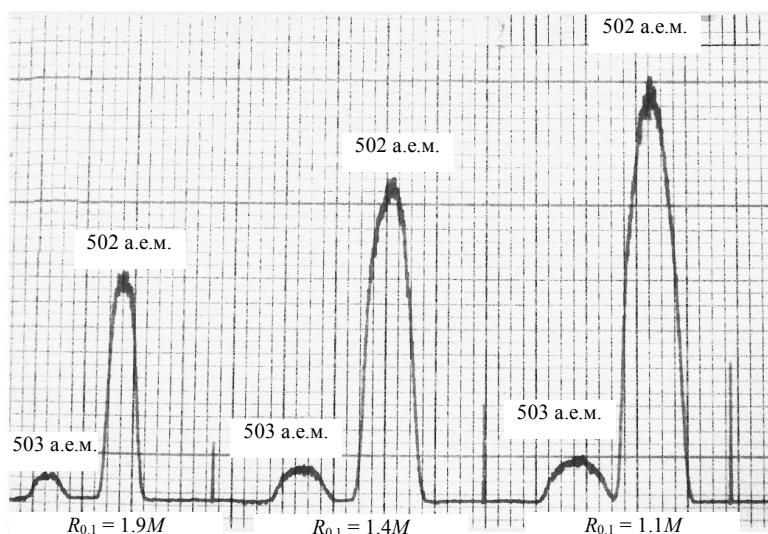


Рис. 6. Интенсивность ионных пиков 502 и 503 а.е.м. в масс-спектре перфтортрибутиламина при различных уровнях разрешающей способности $R_{0.1}$

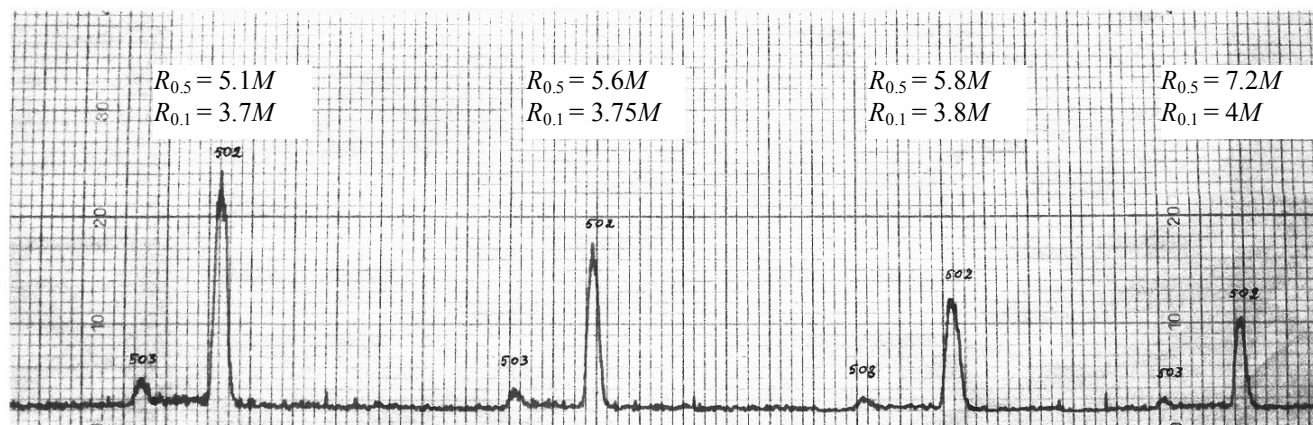


Рис. 7. Интенсивность ионных пиков 502 а.е.м. и 503 а.е.м. в масс-спектре перфтортрибутиламина при различных уровнях разрешающей способности в режиме повышенного разрешения. ($R_{0.1} = (3.7-4)M$; $R_{0.5} = (5.1-7.2)M$)

Наибольшая энергия, с которой ионы с массой 502 а.е.м. пересекали плоскость входного отверстия, как следует из рис. 3, составляла 33 эВ, что в 6.6 раза больше исходной рабочей энергии ионов и соответствовало увеличению скорости этих ионов по сравнению с исходной рабочей скоростью в 2.6 раза. Несмотря на то что после пересечения ионами плоскости входного отверстия, в которое ионы вводились в виде приосевого пучка, они попадали в тормозящее поле, наиболее критическую зону краевого поля эти ионы проходили с увеличенными скоростями, т. е. при меньшем числе разделительных циклов высокочастотного поля анализатора.

Введение режима проброса одновременно с

возрастанием чувствительности в области масс, больших 100 а.е.м., приводило к улучшению формы ионных пиков, а именно к симметричным пикам с крутыми фронтами и скругленными вершинами, как это показано на рис. 4 и рис. 5. С ионными пиками показанной формы удобно работать в режиме стояния на вершине пика и при перескоках с вершины одного пика на вершину другого пика.

Вследствие того что возрастала чувствительность, возможно было вернуться к исходному значению чувствительности (которая была при нулевом потенциале на входной диафрагме анализатора), но за счет этого поднять разрешающую способность, как это показано на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при работе с ионами низких энергий только за счет изменения по определенному закону потенциала на входной диафрагме квадрупольного масс-анализатора, коррелируемого с разворачиваемой массой, а по существу — с величиной амплитуды переменного напряжения высокочастотного генератора, питающего масс-анализатор, возможно в несколько раз повысить чувствительность анализатора в области тяжелых масс, либо при исходной чувствительности повысить разрешающую способность анализатора и при этом улучшить форму ионных пиков в масс-спектрах.

При работе в диапазоне масс до 500 а.е.м. и рабочей энергии ионов, равной 5 эВ, на использованном оборудовании значение указанного потенциала не превышало 33 В, а интервал его изменения составлял менее порядка. При этом указанный потенциал не приводил к ухудшению разрешающей способности масс-анализатора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul W., Reinhard H.P., Von Zahn V. Das elektrische massenfilter als massenspektrometer und isotopentrenner // Zeitschrift für Physik. 1958. Bd. 152. S. 143–182.
2. Dawson P.H. Quadrupole mass spectrometry and its applications. Amsterdam—Oxford—New York: Elsevier Scientific Company, 1976.

3. Mc Lachlan N.W. Theory and applications of Mathieu functions. Oxford: Clarendon Press, 1947.
4. Berry C.L. Multipole mass filter with pulsed ionizing electron beam. Patent US 3371205, 1968.
5. Кузьмин А.Ф. Квадрупольный масс-спектрометр. Авт. свид. № 957318, 1982.
6. Александров М.Л., Кузьмин А.Ф., Куснер Ю.С. Способ масс-спектрометрического анализа и устройство для масс-спектрометрического анализа. Авт. свид. № 1457717, 1988.
7. Файт П. Способ и устройство пространственного разделения переменного и постоянного электрических полей применительно к краевым полям в квадрупольном масс-спектрометре. Патент США № 3867632, 1975.
8. Brubaker W.M. Mass filter with one or more rod electrodes, separated into a plurality of insulated segments. Patent US 3371204, 1968.
9. Ardara Technologies, Product Summary PS 101 B, 2004. URL: (<http://www.ArdaraTech.com>).
10. Extrel, Product Guide and Price List, Oct., 2005. URL: (www.extrel.com).

*Институт аналитического приборостроения РАН,
г. Санкт-Петербург*

Контакты: Кузьмин Александр Фёдорович,
star2361@mail.ru

Материал поступил в редакцию 19.05.2011.

IMPROVEMENT OF PERFORMANCES ANALYTICAL QUADRUPOLE MASS-ANALYZER PERFORMANCES IN OPERATION WITH LOW ENERGY IONS WITHOUT PREFILTERS USE

A. F. Kuzmin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg

Possibility of improvement of, resolving ability and ion peak form is discussed in operation of a quadrupole mass-analyzer with low energy ions without prefilter application use. It was experimentally shown, that this is achieved by the increase under the certain law of velocity of ions input into the regional field inlet of a mass-analyzer with maintenance of ion initial working velocity in the mass-analyzer. Thus, for ions with mass 502 a.e.m. with the working energy 5 eV at the expense of these ions velocity rate input into the analyzer regional field approximately 2.5 times in comparison with working velocity the improvement of sensitivity made 360 % with maintenance of initial resolving ability, or resolving ability improvement approximately 2 times at maintenance of initial sensitivity with simultaneous improvement of ion peak shape in mass spectrums.

Keywords: quadrupole mass-analyzer, regional field, discrimination on masses