

УДК 519.6

© Е. С. Павлова, И. А. Громов, А. С. Антонов, Л. Н. Галль, Н. Р. Галль, 2022

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭФФЕКТА ДИСКРИМИНАЦИИ ИОНОВ ПО МАССЕ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ЭЛЕКТРОННОЙ ИОНИЗАЦИЕЙ И ВОЗМОЖНОСТИ ЕЕ КОРРЕКТИРОВКИ

Дискриминация ионов по массе при анализе веществ методом масс-спектрометрии с электронной ионизацией является неустраняемым эффектом, влияющим на достоверность измерения изотопного состава пробы, точное знание которого во многих применениях крайне необходимо. Причиной появления этих дискриминаций является необходимость использования в источнике дополнительного магнитного поля, фокусирующего пучок ионизирующих электронов. В статье методом математического моделирования рассмотрены эффекты смещения электронного пучка (области ионизации) и ионов разных масс в ионном пучке при его формировании в ионно-оптической системе источника ионов. Для стандартных условий формирования ионного пучка показано, что введением корректирующего напряжения на вытягивающем электроде можно существенно, на два порядка, уменьшить величину дискриминации в источнике ионов при изотопном масс-спектрометрическом анализе.

Кл. сл.: электронная ионизация, дискриминация по массе, масс-спектрометрия, математическое моделирование, Simion

ВВЕДЕНИЕ

Источник ионов является важнейшим элементом ионно-оптической системы любого аналитического масс-спектрометра. Принципиальная схема типового источника ионов с электронной ионизацией типа Нира для анализа газов и паров легколетучих веществ формируется под влиянием двух основных задач, решаемых источником: ионизации вводимой в источник газовой смеси (электронно-оптическая система источника) и формирования пучка из образовавшихся в области ионизации ионов (ионно-оптическая система источника). Описанию и исследованию параметров источников ионов различных типов посвящена обширная литература, среди которой есть не только многочисленные статьи, но и монографии (см., например, [1]). Все реализации источников ионов этого типа в основном повторяют его принципиальную схему, предложенную А. Ниром в 1940 г., а именно взаимно перпендикулярное движение электронного и ионного пучков. Абсолютным достоинством ионно-оптической схемы источника типа Нира, объясняющим ее долговечность и универсальность применения, является высокая стабильность ионного тока и геометрических параметров сформированного ионного пучка, незаменимая в количественном анализе и аналитических применениях масс-спектрометрии.

Ионно-оптическая система источника ионов типа Нира разделяется на две независимых оптических системы: систему получения и транспортировки электронного пучка через ионизационную камеру источника и систему отбора ионов из области ионизации с последующим формированием ионного пучка с его параметрами (эмиттансом), обеспечивающими требования, сформулированные решаемой задачей [2].

ОПИСАНИЕ ОБЪЕКТА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Электронно-оптическая система источника ионов с электронным ударом включает в себя: электронную пушку с прямоточным катодом — эмиттером электронов; ионизационную камеру в виде, как правило, прямоугольной металлической коробки с эквипотенциальными стенками и отверстиями для прохождения электронного пучка, ввода пробы, отбора образовавшихся ионов; и детектор прошедших электронов (рис. 1).

Размеры электронных отверстий (щелей) выбираются из условий формирования электронного пучка в области ионизации, а ионная щель является важнейшим параметром его ионно-оптической системы. При этом суммарная площадь всех щелей ограничена условием максимальной герметичности ионизационной камеры, обеспечивая

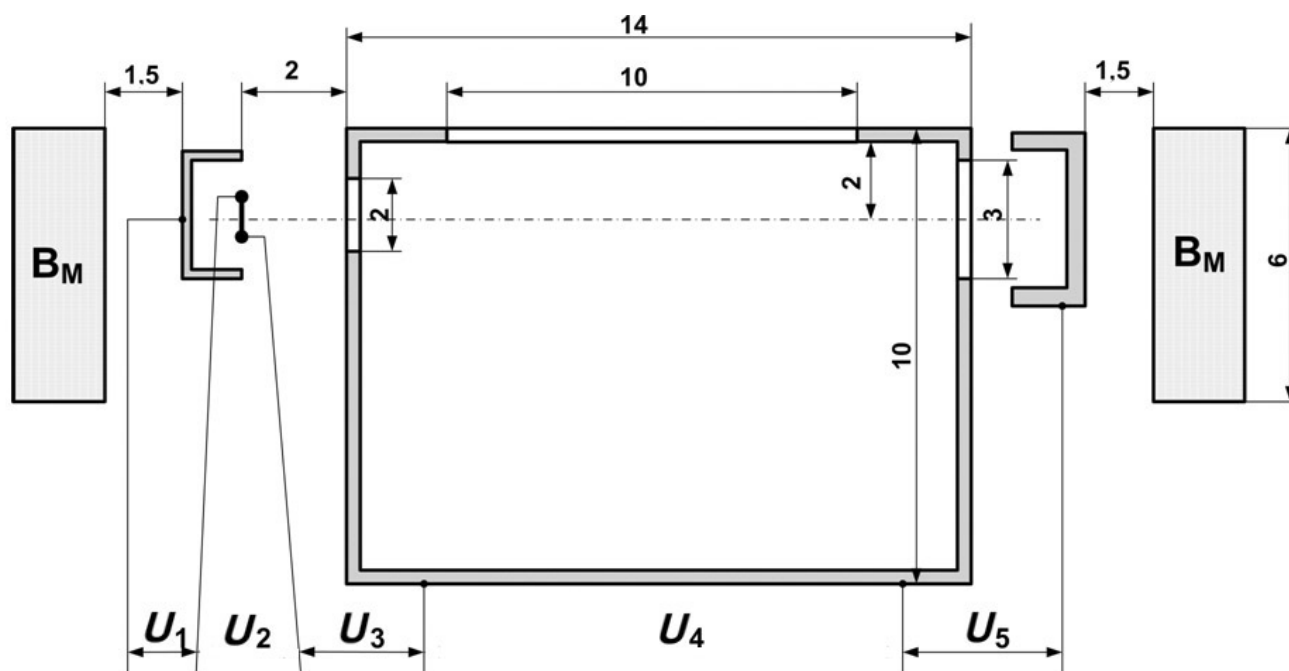


Рис. 1. Электронно-оптическая система источника ионов.

B_M — магниты, фокусирующие электронный пучок; U_1 — потенциал экранирующей вентели; U_2 — потенциал катода; U_3 — ускоряющая разность потенциалов для электронов (70–100 эВ); U_4 — потенциал ионизационной камеры в ионно-оптической системе источника, определяющий ускорение образующихся ионов пробы; U_5 — разность потенциалов между ионизационной камерой и коллектором электронов. Пунктиром обозначена ось электронного пучка

более высокое давление вводимой пробы в ней по сравнению с областью формирования ионного пучка.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИРУЕМЫХ ПРОЦЕССОВ

Простейшая электронная пушка состоит из прямонакального катода и анода, роль которого играет передняя стенка ионизационной камеры, и экрана катода, являющегося также элементом фокусировки электронов для их лучшего прохождения через щель анода. Сформированный электронный пучок, как правило, с энергией 70–100 эВ далее движется через эквипотенциальную область ионизационной камеры и регистрируется на детекторе электронов. Границы электронного пучка определяют границы области образования ионов — "области ионизации", являясь тем самым важнейшим параметром ионно-оптической системы источника ионов. Но поскольку отбор ионов в источнике типа Нира происходит перпендикулярно движению электронов, электрическое поле, вытягивающее положительно заряженные ионы из области ионизации, одновременно приводит к от-

клонению электронного пучка в противоположном направлении, тем больше, чем больше вытягивающее напряжение. В результате область ионизации теряет стабильность, и, соответственно, теряют стабильность параметры формируемого ионного пучка.

Во избежание этого и для стабилизации области ионизации электронно-оптическую систему источника ионов с электронной ионизацией помещают в продольное магнитное поле, образованное магнитами B_M (рис. 1), величиной до 100 Э, что вполне достаточно для того, чтобы отклонение электронного пучка мало зависело от величины вытягивающего напряжения. Результаты расчета для типичного прохождения электронного пучка через ионизационную камеру для энергии электронов 70 эВ, магнитного поля источника 80 Э и вытягивающего напряжения 200 В в графическом виде представлены на рис. 2. Размеры ионизационной камеры, катода, коллектора и расстояния между ними указаны на рис. 1.

Анализируемое вещество в виде газа или пара вводится в область ионизации через отверстие в какой-либо стенке ионизационной камеры, и, если площадь щелей в камере существенно

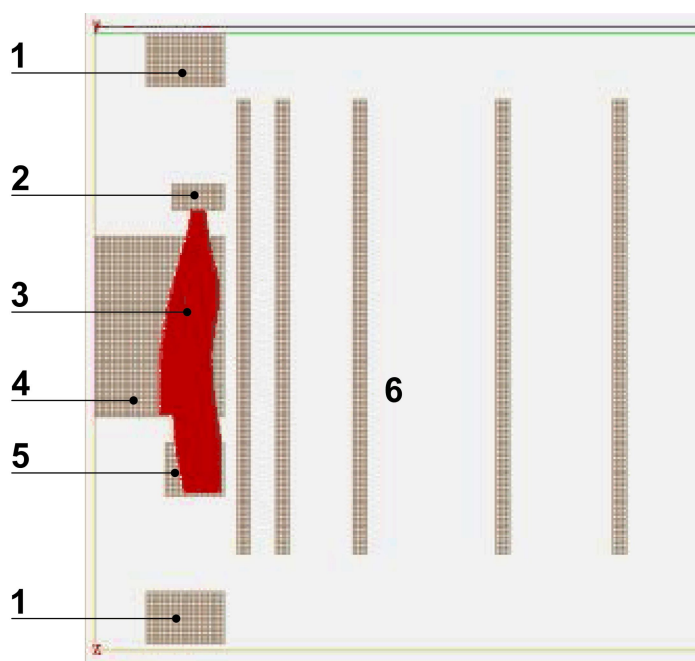


Рис. 2. Отклонение электронного пучка, удерживаемого в ионизационной камере продольным магнитным полем, за счет вытягивающего напряжения ионно-оптической системы.

1 — полюса магнита источника ионов; 2 — катод; 3 — пучок ионизирующих электронов; 4 — камера ионизации; 5 — коллектор; 6 — ионно-оптическая система источника ионов

меньше площади ее стенок, молекулы пробы равномерно заполняют объем ионизационной камеры. Если давление пробы p в камере не превышает $1 \cdot 10^{-4}$ мм рт.ст (длина свободного пробега молекул 5 см), то молекулы практически сталкиваются только со стенками ионизационной камеры, и их кинетическая энергия определяется только температурой стенок T_0 (молекулы пробы термализуются). Ионы, образовавшиеся в области прохождения пучка ионизирующих электронов, вытягиваются из него внешним электрическим полем, проникающим в ионизационную камеру через узкую ионную щель, параллельную электронному пучку. При этом ионы, ускоряющиеся в вытягивающем поле, движутся в поперечном для них магнитном поле, испытывая поперечное отклонение, тем большее, чем меньше масса ионов [3]. Этот эффект является неустранимым дефектом источника ионов с электронным ударом типа Нира и одной из важных причин количественного несоответствия состава анализируемой пробы и состава ионного пучка. В масс-спектрометрии этот эффект получил название "дискриминация ионов по массе" [4].

Эффект "дискриминации" своей главной причиной имеет условия в области ионизации, т.е. в ионизационной камере, но проявляется в полной мере при прохождении ионно-оптической системы источника ионов. Он означает, что ионы одной массы проходят через ионно-оптическую систему источника с меньшими потерями, чем ионы другой массы. В свою очередь это приводит к изме-

нению измеряемого соотношения интенсивностей пиков в масс-спектре анализируемого вещества, т.е. к ошибкам в его количественном анализе. Эффект дискриминации ионов по массе в источнике известен давно и активно обсуждался уже на рубеже 40–50-х гг. прошлого века (см., например [1]), однако каких-либо радикальных мер для его устранения так и не было предложено. Дискриминация ионов по массе из-за присутствия магнитного поля в области ионизации и формирования ионного пучка имеет место всегда. Величина дискриминации может быть весьма значительной, и она увеличивается с увеличением длины ионно-оптической системы источника ионов и уменьшением ширины его выходной щели. На рис. 3 представлен графически результат расчета (программа SIMION-8 [5]) прохождения ионного пучка в типовом источнике ионов с электронным ударом.

Из рис. 3 видно, что ионы с меньшей массой отклоняются на больший угол относительно оси источника ионов уже при их выходе из ионизационной камеры (рис. 3, б), что далее приводит к сильному отклонению всего пучка в ионно-оптической системе и на выходе источника ионов. Это соответствует тому, что магнитное поле в ионизационной камере сильнее воздействует на легкие ионы и для них эффект дискриминации по массе в магнитном поле источника становится значительным. Также видно, что большая часть легких ионов на выходе из источника движется по траекториям, составляющим заметные углы с центральной осью, что ведет к худшему согласованию

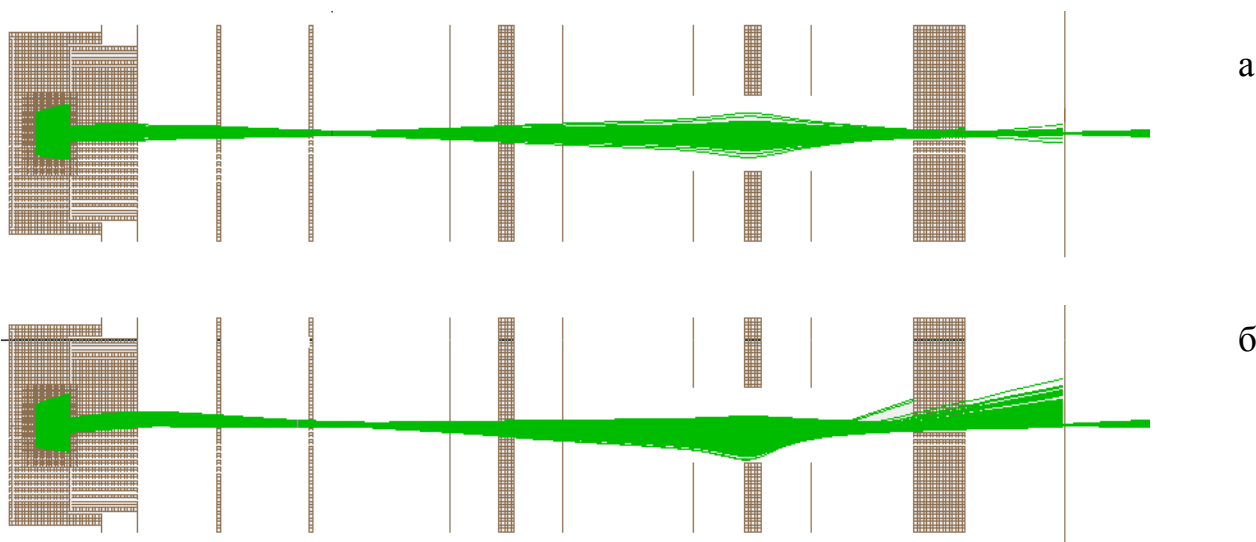


Рис. 3. Сечение пространственной модели типового источника ионов в горизонтальной плоскости с учетом магнитного поля (100 Э) в ионизационной камере.

а — для ионов $m/e = 28$; б — для ионов $m/e = 1$

эмиттанса пучка ионов с аксептансом масс-анализатора, чем для более тяжелых ионов, а это — дополнительная потеря чувствительности и увеличение недовостерности результатов измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НА МОДЕЛИ

Конечно же, количественно дискриминация для источников ионов разной конструкции различна, но, как уже говорилось, она имеет место всегда. Наиболее сильно она проявляется при анализе легких газов, в частности при анализе водородно-гелиевых смесей [6]. В данной работе была предпринята попытка скомпенсировать дискриминацию путем введения боковой коррекции вытягивающего поля на выходе из ионизационной камеры. Параметры приведенного далее математиче-

ского моделирования получены для выходной щели источника ионов 0.2 мм, магнитного поля источника 100 Э, вытягивающего напряжения 200 В и напряжения, ускоряющего ионы, 4800 В. Для усиления корректирующего эффекта был рассмотрен вариант ионно-оптической системы с электрически отсоединенной крышкой с ионной целью ионизационной камеры (рис. 4).

Индексы электродов ионно-оптической системы источника при расчете:

- 1 — ионизационная камера;
- 2 — крышка ионизационной камеры (21, 22);
- 3 — вытягивающий электрод (31, 32);
- 4, 5 — блок фокусирующих электродов;
- 6 — вторая щель источника ионов.

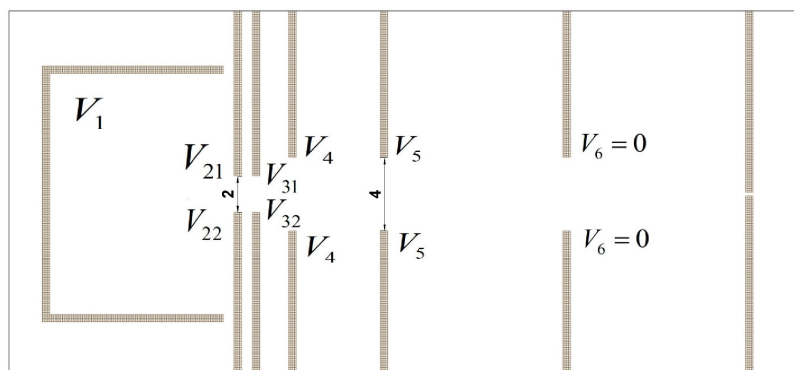


Рис. 4. Схема источника ионов электронным ударом для математического моделирования эффекта дискриминации ионов по массе. V_1 — потенциал ионизационной камеры; V_{21} , V_{22} — потенциалы половинок крышки ионизационной камеры; V_{31} , V_{32} — потенциалы половинок разрезного вытягивающего электрода; V_4 , V_5 — потенциалы фокусирующих электродов; V_6 — вторая щель источника ионов; выходная щель 0.2 мм

Наилучшая фокусировка при отсутствии магнитного поля была получена в режиме: $V_1 = V_2 = 4800$ В, $V_3 = 4600$ В, $V_4 = 4500$ В, $V_5 = 4300$ В, $V_6 = 0$ В. Для этого потенциального режима пропускание ионов через выходную щель не зависело от массы и составило 92%.

Далее было рассчитано прохождение ионного пучка через ионно-оптическую систему для того же режима потенциалов, но при магнитном поле в области ионизации 100 Э. Для этого случая доля ионов, прошедших через выходную щель источника ионов, составила: для массы 30 — 81.15%, для массы 10 — 72.36% и для массы 1 — 21.66%. Таким образом, дискриминация по массе при изменении массы ионов в 30 раз привела к погрешности в их количественном составе в регистрируемом масс-спектре в 4 раза.

В том же математическом эксперименте было проверено, можно ли эту дискриминацию скорректировать или хотя бы уменьшить.

Был рассмотрен вариант, в котором для уменьшения дискриминации по массе источника ионов для различных масс ионов подавались различные корректирующие напряжения на половины разрезного вытягивающего электрода V_{31} и V_{32} , изменявшиеся в зависимости от массы ионов.

Для массы 30: потенциалы на половинах вытягивающего электрода $V_{31} = 4603$ В и $V_{32} = 4597$ В, т.е. боковая коррекция $\Delta V = 6$ В, пропускание — 84.40%.

Для массы 9: потенциалы $V_{31} = 4605$ В и $V_{32} = 4595$ В, т.е. боковая коррекция $\Delta V = 10$ В, пропускание — 78.64%.

Для массы 1: потенциалы $V_{31} = 4618$ В и $V_{32} = 4582$ В, т.е. боковая коррекция $\Delta V = 36$ В, пропускание — 78.64%.

Таким образом, это моделирование показывает, что коррекция напряжения на вытягивающем электроде позволяет существенно снизить дискриминацию до величины порядка 6%.

Несколько более эффективной является коррекция на половинах разрезанной крышки ионизационной камеры.

В этом случае для массы 30 а.е.м.: $V_{21} = 4800$ В и $V_{22} = 4798.75$ В, боковая коррекция $\Delta V = 1.25$ В, пропускание составило 85.80%.

Для массы 10 а.е.м.: $V_{21} = 4800$ В и $V_{22} = 4797.9$ В, боковая коррекция $\Delta V = 2.1$ В, пропускание — 83.69%.

Для массы 1 а.е.м.: $V_{21} = 4800$ В и $V_{22} = 4791.5$ В, боковая коррекция $\Delta V = 8.5$ В, пропускание составило 79.95%, т.е. дискриминация составляет менее 5%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенное математическое моделирование показывает, что дискриминация по массе, создаваемая присутствием магнитного поля в области ионизации, может быть существенно снижена корректирующим напряжением на электродах ионной оптики источника. В случае масс-анализатора в виде постоянного магнита эта корректировка должна производиться вручную на каждой измеряемой массе, а в случае электромагнита может быть введено автоматическое изменение корректирующего напряжения, синхронное с разверткой масс-спектра магнитным полем. При этом достаточно использовать корректирующее напряжение на вытягивающем электроде оптики источника ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барнард Дж. Современная масс-спектрометрия / под ред. В.Н. Кондратьева, перевод В.Н. Васильева, А.В. Дубровина и В.Л. Тальрозе. М.: ИЛ., 1957. 420 с.
2. Галль Л.Н. Об отборе ионов из источника ионов масс-спектрометра // ЖТФ. 1977. Т. 47, № 10. С. 2198–2203.
3. Галль Л.Н., Лебедев Г.В. Искажение аксептанса ионизационной камеры под влиянием магнитного поля источника ионов // ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 608–610.
4. Галль Л.Н., Хасин Ю.И. О проблеме дискриминаций по массе в источнике ионов с ионизацией электронным ударом // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 2. С. 66–72.
URL: <http://iairas.ru/mag/2006/abst2.php#abst7>
5. Manura D.J., Dahl D.A. SIMION™ 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.
6. Галль Л.Н., Семенов А.А., Кудрявцев В.Н., Лизунов А.В., Лесина И.Г., Иванов Б.В., Букин А.Н., Штань А.С., Кирьянов Г.Е., Антонов А.С., Галль Н.Р. Новые решения в масс-спектрометрическом изотопном анализе водородно-гелиевых смесей. Условие получения достоверных данных // Научное приборостроение. 2016. Т. 26, № 3. С. 24–34. URL: <http://iairas.ru/mag/2016/abst3.php#abst4>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Павлова Е.С., Громов И.А., Антонов А.С., Галль Н.Р.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Галль Л.Н.)

Контакты: Громов Иван Александрович,
gromov-24-2@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 14.03.2022

MATHEMATICAL SIMULATION OF THE MASS DISCRIMINATION IN ELECTRON IONIZATION MASS SPECTROMETRY AND THE POSSIBILITY OF ITS CORRECTION

E. S. Pavlova¹, I. A. Gromov², A. S. Antonov¹, L. N. Gall², N. R. Gall¹

¹*Ioffe Physical Technical Institute of the RAS, Saint Petersburg, Russia*

²*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia*

Ion mass discrimination in mass spectrometry with electron ionization is a nonremovable effect, reducing the accuracy of isotopic composition measurement, while the exact knowledge of composition is extremely necessary in many applications. The reason for these discriminations is the necessity to use additional magnetic field in the ion source, focusing a beam of ionizing electrons. The paper concerns the displacement of an electron beam, the ionization region, and the ion position for various masses in the ion beam during its formation in an ion source optical system, studied by mathematical simulation. Introducing voltage correction on the extraction electrode can significantly, by two orders of magnitude, reduce the discrimination.

Keywords: electron ionization, mass discrimination, mass spectrometry, mathematical simulation, Simion

INTRODUCTION

The ion source is the most important element of the ion-optical system of any analytical mass spectrometer. The schematic diagram of a typical Nier-type ion source with electron ionization for the analysis of gases and vapors of volatile substances emerges under the influence of two main tasks solved by the source: ionization of the gas mixture introduced into the source (electron-optical system of the source) and producing a beam from ions formed in the ionization region (ion-optical source system). An extensive literature is devoted to the description and study of the parameters of ion sources of various types, among which there are not only numerous articles, but also monographs (see, for example, [1]). All implementations of this type of ion source basically repeat the principal layout proposed by A. Nier in 1940, namely, the mutually perpendicular motion of the electron and ion beams. The absolute advantage of the ion-optical layout of the Nier-type source, which explains its durability and versatility of application, is the high stability of the ion flow and the geometric parameters of the formed ion beam. This stability is indispensable in quantitative analysis and analytical applications of mass spectrometry.

The ion-optical system of a Nier-type ion source is divided into two independent optical systems: a system for obtaining and transporting an electron beam through the ionization chamber of the source and a system for selecting ions from the ionization region with the subsequent formation of an ion beam with parameters (emittance) that meet the requirements set out to solve the formulated problem [2].

DESCRIPTION OF THE OBJECT OF SIMULATION

The electron-optical system of an ion source with electron impact includes: an electron gun with a directly heated cathode (an electron emitter); an ionization chamber in the form, as a rule, of a rectangular metal box with equipotential walls and holes for the electron beam passage, the introduction of samples, the selection of the formed ions, and also a detector of transmitted electrons (Fig. 1).

The dimensions of the electron holes (slits) are selected due to the conditions of formation of the electron beam in the ionization region, and the ion slit is an important parameter of its ion-optical system. The total area of all slits is limited by the condition of maximum tightness of the ionization chamber, which provides a higher pressure of the introduced sample in it in comparison with the region of ion beam formation.

Fig. 1. Electron-optical ion source system.

B_M are magnets that focus the electron beam; U_1 is the potential of the screening Wehnelt cap; U_2 is the cathode potential; U_3 is the accelerating potential difference for electrons (70–100 eV); U_4 is the potential of the ionization chamber in the ion-optical system of the source, which determines the acceleration of the resulting sample ions; U_5 is the potential difference between the ionization chamber and the electron collector. The dotted line indicates the axis of the electron beam

DESCRIPTION OF SIMULATED PROCESSES

The simplest electron gun consists of a directly heated cathode and an anode, the role of which is played by the front wall of the ionization chamber, and a cathode screen, which is also an element of focusing of electrons for their better passage through the anode slit. The formed electron beam, as a rule, with an energy of 70–100 eV moves through the equipotential region of the ionization chamber and gets recorded on the electron detector. The boundaries of the electron beam determine the boundaries of the region of ion formation — the "ionization region", thus being the important parameter of the ion-optical system of the ion source. But since the selection of ions in a Nier-type source occurs perpendicular to the motion of electrons, the electric field that draws positively charged ions from the ionization region simultaneously leads to the deflection of the electron beam in the opposite direction, in proportion to the extraction voltage. As a result, the ionization region loses stability, and, accordingly, the parameters of the formed ion beam lose their stability.

To avoid this and to stabilize the ionization region, the electron-optical system of an ion source with electron ionization is placed in a longitudinal magnetic field formed by B_M magnets (Fig. 1), up to 100 Oe, which is quite sufficient for the deflection of the electron beam to depend little on extraction voltage. Calculation results for a typical passage of an electron beam through an ionization chamber for an electron energy of 70 eV, a source magnetic field of 80 Oe and extraction voltage of 200 V are presented in graphical form in Fig. 2. The dimensions of the ionization chamber, cathode, collector and the distance between them are shown in Fig. 1.

Fig. 2. Deflection of an electron beam held in an ionization chamber by a longitudinal magnetic field due to the extraction voltage of the ion-optical system.

1 — ion source magnet poles; 2 — cathode; 3 — beam of ionizing electrons, 4 — ionization chamber; 5 — collector; 6 — ion-optical system of the ion source

The analyzed substance in the form of gas or vapor is introduced into the ionization area through the hole in any wall of the ionization chamber, and, if the area of the slits in the chamber is significantly less than the area of its walls, the sample molecules evenly fill the volume of the ionization chamber. If the sample pressure p in the chamber does not exceed $1 \cdot 10^{-4}$ mm Hg (the free path of the molecules is 5 cm), then the molecules practically collide only with the walls of the ionization chamber, and their kinetic energy is determined only by the temperature of the walls T_0 (sample molecules get thermolyzed). The ions formed in the

region of passage of the beam of ionizing electrons are drawn out of it by an external electric field penetrating into the ionization chamber through a narrow ion slit, parallel to the electron beam. The ions accelerating in the extracting field move in a transverse magnetic field, experiencing a transverse deflection. The greater the deflection, the smaller the mass of the ions [3]. This effect is an unremovable defect of the Nier-type electron impact ion source and one of the important reasons for the quantitative discrepancy between the composition of the analyzed sample and the composition of the ion beam. In mass spectrometry, this effect is called "ion mass discrimination" [4].

The effect of "discrimination" has its main cause in the conditions in the ionization region, i.e. in the ionization chamber, but manifests itself in a full scale when passing through the ion-optical system of the ion source. It means that ions of one mass pass through the ion-optical system of the source with less loss than ions of another mass. In turn, this leads to a change in the measured ratio of peak intensities in the mass spectrum of the analyte, i.e. to errors in its quantitative analysis. The effect of ion mass discrimination in a source has long been known and was actively discussed already at the turn of the 1940s–1950s (see, for example, [1]), but no radical measures to eliminate it have been proposed. Ion mass discrimination due to the presence of a magnetic field in the region of ionization and the formation of an ion beam always takes place. The amount of discrimination can be quite significant, and it increases with an increase in the length of the ion-optical system of the ion source and a decrease in the width of its exit slit. Fig. 3 shows graphically the result of the calculation (program SIMION-8 [5]) of the passage of an ion beam in a typical ion source with electron impact.

Fig. 3. Cross section of a spatial model of a typical ion source in the horizontal plane, taking into account the magnetic field (100 Oe) in the ionization chamber.

a — for ions $m/e = 28$; б — for ions $m/e = 1$

Fig. 3 shows when ions with a smaller mass leave the ionization chamber (Fig. 3, б), they are already deflected by a larger angle relative to the axis of the ion source, resulting in a strong deflection of the entire beam in the ion-optical system and at the output of the ion source. This corresponds to the fact that the magnetic field in the ionization chamber has a stronger effect on light ions, and for them the mass discrimination effect in the magnetic field of the source becomes significant. It is also seen that most of the light ions at the output from the source move along trajectories that form noticeable angles with the central axis, which leads to worse matching of the ion beam emittance with the acceptance of the mass analyzer than for heavier ions, and this results in an additional

loss of sensitivity and an increase in the unreliability of the measurement results.

RESULTS OF THE STUDY ON THE MODEL

Of course, the quantitative discrimination for ion sources of different designs is different, but, as already mentioned, it always takes place. It manifests itself most strongly in the analysis of light gases, in particular, in the analysis of hydrogen-helium mixtures [6]. In this work, an attempt was made to compensate for discrimination by introducing a lateral correction of the extraction field at the exit from the ionization chamber. The parameters of the mathematical modeling presented below were obtained for an ion source output slit of 0.2 mm, a magnetic field of the source of 100 Oe, an extract voltage of 200 V, and an ion accelerating voltage of 4800 V. To enhance the corrective effect, we considered an ion-optical system with an electrically disconnected cover with the ion slit of the ionization chamber (Fig. 4).

Fig. 4. Layout of an electron impact ion source for mathematical modeling of the effect of ion mass discrimination.

V_1 is the potential of the ionization chamber; V_{21} , V_{22} are the potentials of the halves of the cover of the ionization chamber; V_{31} , V_{32} are the potentials of the halves of the split extraction electrode; V_4 , V_5 are the potentials of the focusing electrodes; V_6 is the second slit of the ion source; the exit slit 0.2 mm

Indices of the electrodes of the ion-optical system of the source in the calculation:

- 1 — ionization chamber;
- 2 — cover of the ionization chamber (21, 22);
- 3 — extraction electrode (31, 32);
- 4, 5 — block of focusing electrodes;
- 6 — second slit of the ion source.

The best focus in the absence of a magnetic field was obtained in the mode: $V_1 = V_2 = 4800$ V, $V_3 = 4600$ V, $V_4 = 4500$ V, $V_5 = 4300$ V, $V_6 = 0$ V. For this potential mode, the transmission of ions through the exit slit did not depend on the mass and amounted 92%.

Next, the passage of the ion beam through the ion-optical system was calculated for the same potential regime, but in a magnetic field in the ionization region of 100 Oe. In this case, the fraction of ions that passed through the exit slit of the ion source was 81.15% for mass 30, 72.36% for mass 10, and 21.66% for mass 1. Thus, the mass discrimination with a 30-fold change in the ion mass led to a 4-fold error in their quantitative composition in the recorded mass spectrum.

In the same mathematical experiment, it was checked whether this discrimination could be corrected or at least reduced.

A variant was considered in which, in order to reduce mass discrimination of the ion source for different masses of ions, various corrective voltages were applied to the halves of the split extraction electrode V_{31} and V_{32} . The voltages varied depending on the mass of the ions.

For mass 30: potentials on the extraction electrode halves $V_{31} = 4603$ V and $V_{32} = 4597$ V, i.e. lateral correction $\Delta V = 6$ V, transmission — 84.40%.

For mass 9: potentials $V_{31} = 4605$ V and $V_{32} = 4595$ V, i.e. lateral correction $\Delta V = 10$ V, transmission — 78.64%.

For mass 1: potentials $V_{31} = 4618$ V and $V_{32} = 4582$ V, i.e. lateral correction $\Delta V = 36$ V, transmission — 78.64%.

Thus, this simulation shows that the correction of the voltage on the extraction electrode can significantly reduce the discrimination to a value of about 6%.

The correction on the halves of the cut cover of the ionization chamber is slightly more effective.

In this case, for a mass of 30 u: $V_{21} = 4800$ V and $V_{22} = 4798.75$ V, lateral correction $\Delta V = 1.25$ V, transmission was 85.80%.

For a mass of 10 u: $V_{21} = 4800$ V and $V_{22} = 4797.9$ V, lateral correction $\Delta V = 2.1$ V, transmission 83.69%.

For a mass of 1 u: $V_{21} = 4800$ V and $V_{22} = 4791.5$ V, lateral correction $\Delta V = 8.5$ V, transmission was 79.95%, i.e. discrimination is less than 5%.

CONCLUSION

Thus, the performed mathematical modeling shows that mass discrimination, created by the presence of a magnetic field in the ionization region, can be significantly reduced by the corrective voltage on the electrodes of the ion optics of the source. For a permanent magnet as a mass analyzer this adjustment must be made manually for each mass to be measured, and in the case of an electromagnet, an automatic change in the corrective voltage can be introduced, synchronous with the sweep of the mass spectrum by the magnetic field. In this case, it is sufficient to use a corrective voltage on the extraction electrode of the optics of the ion source.

REFERENCES

1. Barnard G.P. *Modern Mass Spectrometry*. Institute of Physics, 1953. (Russ. ed.: Barnard Dzh. *Sovremennaya mass-spektrometriya*. Translate V.N. Vasil'eva, A.V. Dubrovina, V.L. Tal'roze, eds. V.N. Kondrat'ev. Moscow, Inostrannaya literatura Publ., 1957. 420 p.).

2. Gall L.N. [On selection of ions from mass spectrometer ion source]. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* [Technical Physics], 1977, vol. 47, no. 10, pp. 2198–2203. (In Russ.).
3. Gall L.N., Lebedev G.V. [Distortion of the ionization chamber acceptance under the influence of the magnetic field of the ion source]. *Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki* [Technical Physics], 1978, vol. 48, pp. 608–610. (In Russ.).
4. Gall L.N., Khasin Yu.I. [On the problem of mass discrimination in the electron impact ionization source]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2006, vol. 16, no. 2, pp. 66–72. URL: <http://iairas.ru/en/mag/2006/abst2.php#abst7> (In Russ.).
5. Manura D.J., Dahl D.A. *SIMIONTM 8.0 User Manual*. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.
6. Gall L.N., Semenov A.A., Kudriavtsev V.N., Lisunov A.V., Lesina I.G., Ivanov B.V., Bukin A.N., Shtan A.S., Kirianov G.E., Antonov A., Gall N.R. [Novel solutions in isotopic mass-spectrometric analysis of hydrogen-helium mixtures. How to get reliable data]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2016, vol. 26, no. 3, pp. 24–34. DOI: 10.18358/np-26-3-i2434 (In Russ.).

Contacts: *Gromov Ivan Alexandrovich*,
gromov-24-2@yandex.ru

Article received by the editorial office on 14.03.2022