

Влияние краевого поля на акцептанс квадрупольного фильтра масс в режиме работы нижней вершины прямоугольника стабильности

© Н.В. Коненков

Рязанский государственный педагогический университет,
390000 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 18 декабря 1995 г. В окончательной редакции 23 апреля 1996 г.)

Квадрупольный фильтр масс (КФМ) может работать с большим акцептансом и высоким пропусканием в нижней вершине S ($a = 2.5210$, $q = 2.8153$) четырехугольника стабильности. Комбинированный акцептанс при уровне пропускания 50% и разрешающей способности 100 равен $2.0 \cdot 10^{-3} r_0^4 f^2$ и сравним с величиной акцептанса ($5.1 \cdot 10^{-3} r_0^4 f^2$) обычного режима работы КМС в первой области стабильности при тех же условиях расчета и оптимальной осевой скорости ионов. Акцептанс увеличивается краевыми полями приблизительно в три раза по сравнению со случаем, когда эти поля отсутствуют. Оптимальная осевая энергия ионов составляет $1.15 r_0 f$, где r_0 — радиус поля (радиус вписанной окружности между вершинами электронов) и f — рабочая частота. В режиме газового анализа достигается чувствительность 10^{-5} А/Па на фильтре масс с параметрами: длина и диаметр стержней 15 см и 8 мм соответственно, частота $f = 1$ МГц и радиус поля $r_0 = 0.35$ см.

Введение

Квадрупольные масс-спектрометры (КМС) широко используются при анализе молекулярных структур и состава вещества методами газовой и жидкостной хроматографии, а также тандемной масс-спектрометрии [1–3]. С возрастанием требований на характеристики КФМ в свете указанных применений перспективным является использование ионно-оптических свойств высоких зон стабильности [4,5].

Рабочая область стабильности вблизи нижней вершины S четырехугольника стабильности [6] показана на рис. 1. В этой области возможно разделение ионов по удельным зарядам без перекрытия спектральных линий от соседних зон, что имеет место, например, для зоны стабильности II [7]. Режим разделения ионов достигается выбором соотношения a/q так, чтобы линия сканирования $a = 2\lambda q$ пересекала область стабильности вблизи рабочей вершины S (рис. 1). Штриховые линии представляют собой изолинии характеристического показателя β , определяющего спектральный состав колебаний ионов. Аппаратурная полоса пропускания Δm фильтра масс, контролируемая параметром λ , определяется выражением

$$R_S = \frac{m}{\Delta m} \cong \frac{0.167}{\lambda - \lambda_S} \cong \frac{0.9374}{a - 2.5210},$$

где $\lambda_S = 0.4477$ и $a = 2\lambda q_S$.

Когда линия сканирования $a = 2\lambda q$ проходит через вершину R , то минимальная разрешающая способность $R = \Delta q/q \cong 25$.

Теоретические и экспериментальные исследования [8–10] показывают, что входные краевые поля увеличивают область допустимых начальных положений и скоростей ионов при определенных значениях осевой скорости ионов. Так, оптимальная осевая скорость ионов для первой области стабильности приблизительно

равна $0.5 r_0 f$ [8–10] и $1.25 r_0 f$ для промежуточной зоны стабильности вблизи верхней рабочей вершины M [10]. В случае II зоны стабильности краевые поля всегда уменьшают акцептанс КФМ [7]. Целью данной работы являлось изучение влияния входных краевых полей на область захвата ионов по поперечным смещениям и скоростям в терминах акцептанса КФМ для указанной рабочей области стабильности.

Метод и допущения

Акцептанс КФМ в статике может быть охарактеризован контурами пропускания на фазовой плоскости начальных координат и скоростей влета ионов в анализатор. Границы этого контура соответствуют заданной вероятности пропускания ионов фильтром масс. В динамике акцептанс КФМ описывается эллипсами захвата, которые "деформируются" краевыми полями, формируемые торцами электродов и входной диафрагмой. Для

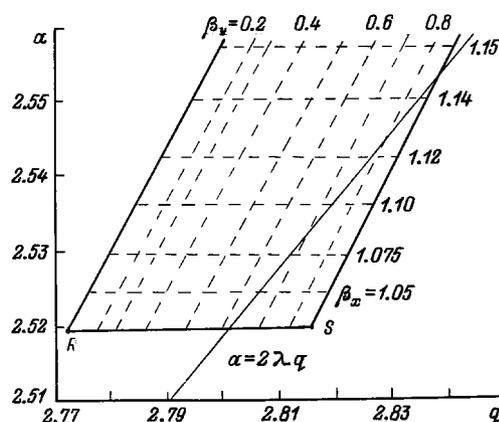


Рис. 1. Диаграмма исследуемой зоны стабильности. β_x и β_y — изолинии характеристических показателей, $a = 2\lambda q$ — линия сканирования.

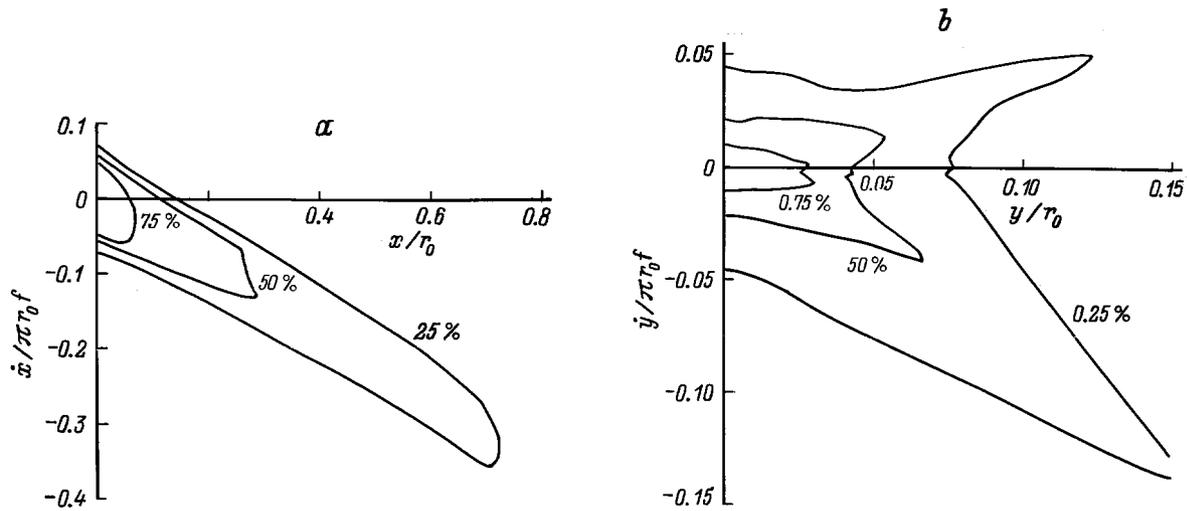


Рис. 2. 25%--, 50%- и 75%-ные контуры пропускания. *a* — *x*-аксептанс, *b* — *y*-аксептанс; $n_f = 1.2$, $R = 100$ ($a = 2.5304$; $q = 2.8153$).

расчета модифицированных параметров эллипсов захвата использовалась экспоненциальная модель нарастания потенциала на входе КФМ [11] для случая, когда расстояние от входной диафрагмы до торцов электродов составляет $0.25r_0$. Это расстояние соответствует линейному размеру продольного краевого поля $z_f = 1.5r_0$.

Решение уравнений движения ионов в краевом поле осуществлялось на основе комбинации метода Рунге–Кутты, матричного [9] и метода Нумерова [12]. Метод Рунге–Кутты использовался как стартовый для запуска метода Нумерова для расчета траекторий ионов. По полученным данным траекторного расчета поперечные скорости ионов находились матричным методом. Метод расчета модифицированных параметров эллипсов захвата подробно описан в [9].

В зависимости от величины n_f (числа периодов ВЧ поля пребывания ионов в краевом поле) шаг интегрирования выбирался равным $\pi/200$ – $\pi/800$. При использовании метода [10] расчета аксептанса КФМ использовались следующие допущения: *i* — линейные размеры краевого поля порядка r_0 ; *ii* — время пребывания ионов в краевом поле составляет несколько периодов ВЧ поля; *iii* — движения ионов в поперечных *xz*- и *yz*-плоскостях анализатора независимы; *iv* — рабочее поле идеально; *v* — время сортировки ионов велико.

Вычисления выполнены на компьютере типа HP Vectra 486/33T. Требуемое время расчета одного контура в среднем составляет порядка 75 с.

Обсуждение результатов

На рис. 2 показаны аксептансы КФМ, определенные по 25%--, 50%- и 75%-ным уровням пропускания, при разрешающей способности $R = 100$ в рабочей точке $a = 2.5304$ и $q = 2.8153$. Приведенные результаты соответствуют случаю, когда ионы проходят краевое

поле с линейным размером $z_f = 1.5r_0$ за время $n_f = 1.2$ периода ВЧ поля. На рис. 2, *a* приведены области допустимых начальных координат и скоростей попадания ионов в *xz*-плоскости анализатора, а на рис. 2, *b* — *yz*-плоскости. Фазовый объем стабильных траекторий в *xz*-плоскости на порядок выше, чем в *yz*-плоскости анализатора. Плоскость *yz* проходит через противоположенные вершины пар электродов, на которые подают отрицательный потенциал при анализе положительных ионов. Структура контуров сложна. Из ориентации контуров следует, что для обеспечения наилучшего пропускания КФМ необходима независимая фокусировка входного пучка ионов в *xz*- и *yz*-плоскостях анализатора, что наиболее ярко выражено для *x*-аксептанса (рис. 2, *a*). С уменьшением уровня пропускания площади, ограничиваемые контурами, резко убывают. Отметим здесь,

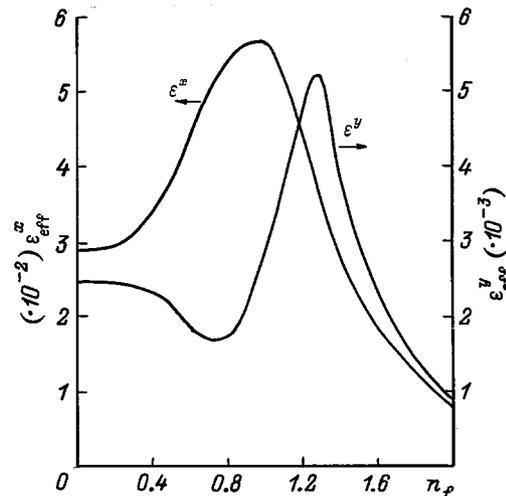


Рис. 3. Зависимости эффективных аксептансов от времени (n_f) пребывания ионов в краевом поле (50%-ный уровень пропускания, $R = 100$).

что уровень пропускания определяется как вероятность прохождения бесконечно длинного анализатора.

На рис. 3 приведены зависимости эффективных аксептансов $\varepsilon_{\text{eff}}^x$ и $\varepsilon_{\text{eff}}^y$ от числа n_f периодов пребывания ионов в краевом поле. Аксиальная скорость \dot{z} связана с числом n_f как $\dot{z} = 1.5r_0f/n_f$. Хорошо определенный максимум для x -аксептанса имеет место при $n_f = 1.0$ и для y -аксептанса — при $n_f = 1.3$.

Мерой пропускания КФМ может служить комбинированный аксептанс, равный произведению аксептансов (площадей) $\varepsilon_{\text{eff}}^x \varepsilon_{\text{eff}}^y$ в силу предположения независимости движения ионов в xz - и yz -плоскостях анализатора. Максимум комбинированного аксептанса достигается при $n_f = 1.3$, что соответствует аксиальной скорости иона $\dot{z} = 1.15r_0f$. При этом величина аксептанса $\varepsilon_{\text{eff}}^x \varepsilon_{\text{eff}}^y$ приблизительно в три раза выше, чем для случая больших скоростей ионов ($n_f = 0$). Укажем, что оптимальная транспортная энергия ионов в рассматриваемом случае приблизительно в 6 раз больше, чем при использовании первой области стабильности. Этот результат важен для согласования эмиттанса источника ионов и аксептанса КФМ.

Полученные результаты показывают, что аксептанс фильтра масс больше в режиме работы нижней вершины S по сравнению с верхней вершиной M четырехугольника стабильности. Однако отношение требуемого числа периодов сортировки n к числу n_f в 3–4 раза больше, чем для случая вершины M [6].

Эксперимент

Режим сепарации ионов в изучаемой области стабильности (рис. 1) обеспечивается питанием электродов комбинацией напряжений $\pm(U + V \cos \omega t)$ при $\lambda = U/V \geq 0.4477$. В эксперименте использовался КФМ с круглыми электродами длиной 15 см и диаметром 8 мм. Диаметры входной и выходной апертур равны 2.5 и 6.0 мм соответственно. Расстояние от входной диафрагмы до торцов электродов фильтра масс $z_f \cong 1.5r_0 = 1$ мм. Источник ионов открытого типа выполнен из сетчатого цилиндра с катодом из вольфрама. Частота ВЧ генератора составляла 1 МГц. Выходной ток ионов регистрировался на цилиндр Фарадея электрометрическим усилителем типа У5-11.

На рис. 4 показана зависимость выходного тока ионов Ar^+ от давления атмосферного воздуха в камере анализа при различных значениях тока электронной эмиссии. Разрешающая способность, определенная по 10%-ному уровню высоты пика, составляла 40. Чувствительность 10^{-5} А/Па легко достигается при токе эмиссии 0.5 мА (прямой электронный удар). Вследствие малого времени пребывания ионов в анализаторе и наличия более мощных поперечных сил, действующих на ионы, сигнал линейен вплоть до давления 10^{-2} Па. Полученные характеристики в режиме газового анализа не хуже характеристики лучших серийных приборов, работающих в традиционной первой области стабильности.

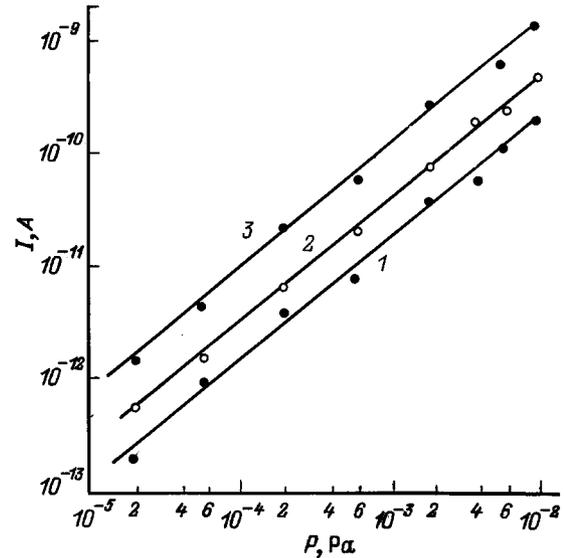


Рис. 4. Зависимость выходного тока ионов Ar^+ от давления атмосферного воздуха в камере анализа при различных токах электронной эмиссии. 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.5 мА; $R_{0.1} = 40$. Транспортная энергия ионов 15 эВ.

Оптимальная транспортная энергия ионов Ar^+ при указанных условиях эксперимента должна составлять 10.5 эВ ($n_f = 1.2$). Однако выходной ионный ток источника сильно зависит от ускоряющей разности потенциалов и поэтому максимум выходного сигнала достигался при энергии ионов 15 эВ. В эксперименте мы не были способны обеспечить постоянство выходного тока из источника при изменении энергии ионов. Полученные результаты (рис. 4) косвенно подтверждают теоретические выводы. Расхождение между предсказанной оптимальной транспортной энергией (10.5 эВ) и наблюдаемой (15 эВ) мы связываем с низкой эффективностью работы указанной конструкции источника ионов при малых энергиях ионов.

Выводы

Исследования показывают, что входные краевые поля увеличивают аксептанс при оптимальных условиях ввода ионов в анализатор. Так, аксептанс изменяется с $3.3 \cdot 10^{-4}$ ($n_f = 0$) до $9.0 \cdot 10^{-4}$ ($n_f = 1.2$) для рабочей области вблизи верхней вершины M и с $7.2 \cdot 10^{-4}$ ($n_f = 0$) до $2.0 \cdot 10^{-3}$ ($n_f = 1.2$) для нижней вершины S четырехугольника стабильности, где $E = r_0^4 f^2$. Для обычно используемой зоны стабильности I аксептанс увеличивается на порядок с $4.7 \cdot 10^{-4}$ ($n_f = 0$) до $5.1 \cdot 10^{-3}$ ($n_f = 3.0$). Результаты, указанные выше, получены при разрешающей способности $R = 100$, 50%-ном уровне пропускания и при использовании экспоненциальной модели краевого поля. Для промежуточной зоны стабильности транспортная энергия ионов в 6 раз больше, чем для первой зоны стабильности.

Автор благодарит доктора Дж.Т.Доуэл (Hewlett-Packard Company, Scientific Instruments Division, Palo-Alto, Ca.) за плодотворное обсуждение сравнительных данных по акцептансу КФМ.

Список литературы

- [1] *Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С.* Хромато-масс-спектрометрия. М.: Химия, 1984. 216 с.
- [2] *Масс-спектральный анализ смесей с применением ионно-молекулярных реакций / Под ред. А.А. Поляковой,* М.: Химия, 1989. 240 с.
- [3] *McLafferty F.W.* Tandem Mass Spectrometry. New-York: Wiley, 1984. 280 p.
- [4] *Dawson P.H.* // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11. N 6. P. 1151–1153.
- [5] *Konenkov N.V., Kratenko V.I.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1991. Vol. 108. P. 115–136.
- [6] *Коненков Н.В., Могильченко Г.А., Силаков С.С.* // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 6. С. 128–132.
- [7] *Dawson P.H., Bingoi Y.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1984. Vol. 56. P. 25–50.
- [8] *Dawson P.H.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1986. Vol. 4. N 3. P. 1709–1714.
- [9] *Dawson P.H.* Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications. Amsterdam: Elsevier, 1976. 249 p.
- [10] *Konenkov N.V.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1993. Vol. 123. P. 101–105.
- [11] *Hunter K.L., McIntosh B.J.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1989. Vol. 87. P. 157–164, P. 165–179.
- [12] *Силады М.* Электронная и ионная оптика. М.: Мир, 1990. 639 с.