

10; 12

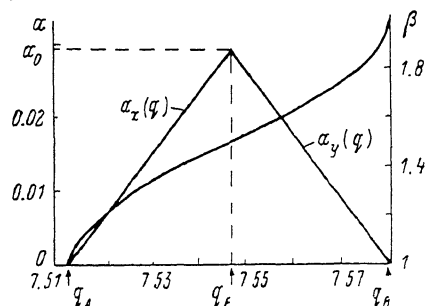
© 1990 г.

РЕЖИМ СЕПАРАЦИИ ИОНОВ ВО II ОБЛАСТИ СТАБИЛЬНОСТИ КВАДРУПОЛЬНОГО ФИЛЬТРА МАСС

Г. И. Шагимуратов, Н. В. Коненков, Г. А. Могильченко, С. С. Силаков

Для второй области определена разрешающая способность, ограничиваемая конечностью области сепарации, величина которой в 400 раз больше, чем в обычно используемой первой области. Форма массового пика более совершенна и несколько затянута со стороны тяжелых масс ионов. Достигнута разрешающая способность $R_{0.5}=50-70$ М на ионах Kr^+ и Ar при относительном размере апертуры входной диафрагмы $r_a/r_0=0.28$, где r_a и r_0 — радиусы апертуры и поля. Показана возможность сепарации ионов с большим разбросом по энергиям 30—500 эВ.

1. Одним из факторов, ограничивающих разрешающую способность квадрупольного фильтра масс (анализатора), является конечность области сепарации [1, 2]. Поэтому для повышения разрешающей способности необходимо увеличивать длину электродов анализатора либо рабочую частоту ВЧ поля



или уменьшать энергию анализируемых ионов.

Длина электродов ограничивается технологией их изготовления с микронной точностью и, как правило, составляет не

Рис. 1. Вторая область стабильности квадрупольного фильтра масс.

$g_A = 7.513610$, $g_F = 7.54738$, $g_B = 7.579690$, $a_0 = 2.985 \cdot 10^{-2}$ ($1 < \beta < 2$). Зависимость характеристического показателя β от параметра при $a = 0$.

более 300 мм. Повышение частоты f связано с техническими трудностями по реализации ВЧ генератора с большой величиной амплитуды выходного напряжения. Практически используемые частоты $f \leq 6$ МГц и обычно составляют 1—2 МГц.

Уменьшение энергии ионов допустимо до определенного предела (2—5 эВ), ниже которого ионы сильно рассеиваются в краевом поле квадрупольного анализатора [1].

Представляется перспективным с целью увеличения разрешающей способности и энергии анализируемых ионов использование режима сепарации во II области стабильности параметров a , q уравнения Матье, описывающего движение ионов в анализаторе [2, 3]. Работа направлена на экспериментальное и теоретическое исследование режима сепарации ионов во II области.

2. Для определенности выделим области параметров a , q , соответствующие траекториям ионов с конечной амплитудой колебаний и локализованные вдоль оси q [2]: первая область $0 < q < 0.908$, вторая область $7.51 < q < 7.58$, третья область $21.29 < q < 21.31$.

Практическое применение получил режим сепарации ионов по удельным зарядам в первой области, что объясняется относительной простотой его технической реализации [1, 2].

Границы стабильности a_x и a_y (рис. 1) II области определяются трансцендентными уравнениями в форме бесконечных цепных дробей [4]. На рис. 1 представлена вторая область стабильности параметров a , q квадрупольного фильтра масс. Для нахождения границ $a_x(q)$ и $a_y(q)$ использовался численный метод итераций [5] с числом элементов $k=100$ цепной дроби.

3. Математические границы II области (рис. 1) соответствуют физически длинным электродам анализатора. При конечной длине анализатора эти границы размыты, т. е. имеет место ограничение разрешающей способности конечностью области сепарации.

Для удаления ионов из анализатора,двигающихся по нестабильным траекториям с экспоненциально возрастающей амплитудой, необходимо определенное время. Время разделения ионов с ограниченными и возрастающими амплитудами можно оценить временем прохождения $1/4$ длины волны характерного движения иона по стабильной траектории [1]. Обозначим через τ_0 период наименьших гармоник пространственных колебаний ионов при $a=0$ (рис. 1). Требуемое время для ухода нестабильных ионов из области сепарации тогда составляет $\tau_0/4$. Указанное время зависит от начальных условий ввода ионов в анализатор. При дальнейшем анализе этот фактор не учитываем.

Установим связь между числом n периодов колебаний ВЧ поля за время $\tau_0/4$ и разрешающей способностью R для второй области стабильности при $a=0$

$$R \equiv \frac{m}{\Delta m} = \frac{qF}{q - q_A} = \frac{qF}{\Delta q}, \quad (1)$$

где q_F — координата вершины диаграммы стабильности (рис. 1).

Задача оценки R сводится к расчету изменения $\Delta q(\beta)$; β — характеристический показатель, определяющий частоту Ω_n наименьшей гармоники колебаний иона [3, 4]

$$\Omega_n = \frac{1}{2}(\beta - 1)\omega = \frac{\pi(\beta - 1)}{T}, \quad (2)$$

где $T=2\pi/\omega$ — период ВЧ поля, $1 < \beta \leq 1.5$.

Четверть периода характерного волнового движения иона равен

$$\frac{\tau_0}{4} = \frac{T}{2(\beta - 1)}, \quad (3)$$

соответственно число периодов n за время $\tau_0/4$ составит

$$n = \frac{1}{2(\beta - 1)}. \quad (4)$$

Для установления связи Δq и β используем рассчитанную зависимость $\beta(q)$ (рис. 1). Нахождение зависимости $\beta(q)$ осуществлялось численным методом итераций [5] решения трансцендентного уравнения [4]

$$F_n(a, q, \beta) = G_n(a, q, \beta), \quad (5)$$

где функции F_n и G_n представимы в форме бесконечных цепных дробей.

Для получения достоверности результата решение (5) производилось при $n=0$ и $n=1$ с числом элементов цепной дроби $k=100$. Зависимость $\beta(q)$ на интервале q_A, q_F (рис. 1) аппроксимируем в виде

$$\beta = 1 + c(q - q_A)^{1/2} = 1 + c(\Delta q)^{1/2}, \quad (6)$$

где $c \approx 2.5$ — константа, определяемая из уравнения (6) подстановкой $q=q_F$ при $\beta=1.5$.

Из (1), (4), (6) получаем окончательно

$$R = 4q_F c^2 n^2 \approx 180n^2. \quad (7)$$

Полученная оценка R совпадает с результатом работы [3]. Для первой области (обычный режим) [1]

$$R_x = n^2/5.4, \quad R_y = n^2/2.2, \quad (8)$$

где R_x и R_y — соответствующие разрешающие способности, характеризующие резкость границ a_x и a_y при вершине диаграммы стабильности.

Сравнение (8) и (7) указывает на теоретический выигрыш в разрешающей способности в 400 раз при одном и том же числе периодов фильтрации n .

4. Результат (7) является притягательным фактором практической реализации режима сепарации во второй области стабильности. В эксперименте использовался квадрупольный фильтр масс серийного производства с длиной электродов 27.0 см и радиусом поля $r_0 = 0.72$ см (радиусом окружности, вписанной между вершинами четырех электродов). Частота ВЧ генератора $f = 1$ МГц. Из приведенных параметров следует, что удельная амплитуда ВЧ напряжения для получения условий сепарации во II области составляет 40 В/а. е. м. Диаметр выходной апертуры анализатора масс $\varnothing = 4$ мм, величина которого значи-

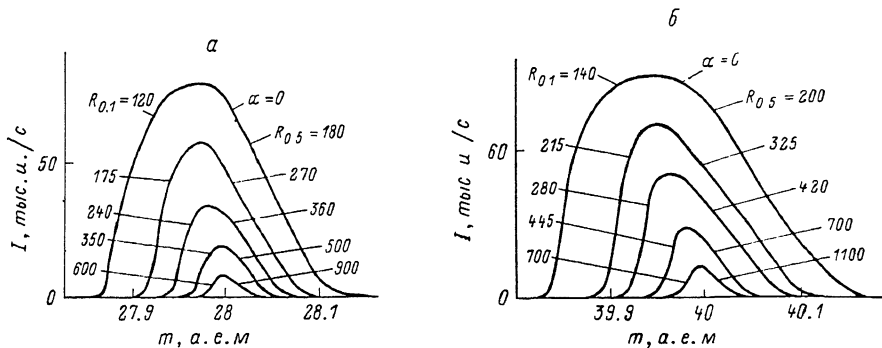


Рис. 2. Форма массового пика при различных значениях разрешающей способности.

а — N_2^+ , энергия ионов 20 эВ; б — Ag^+ , энергия ионов 75 эВ.

тельно (на порядок) превышает теоретически предсказываемую величину [3, 6, 7]. Источник ионов имел простую конструкцию и включал в себя одиночную линзу, состоящую из трех диафрагм.

Для фильтрации тяжелых масс ионов с массами $m > 8.3 m_F$, где m_F — масса анализируемого иона, использовался короткий анализатор (насадка Брубакера [1]), применяемый для повышения трансмиссии фильтра, работающего в обычном режиме. Длина электродов короткого анализатора составляла 27 мм. Опыт показал, что имеющейся длины насадок недостаточно для обеспечения необходимой (и независимой от массового числа M) разрешающей способности $R \approx 1$. Удалось осуществить «чистку» спектра масс от наложения сигнала тяжелых масс ионов (имеющихся в остаточной атмосфере вакуума Хе, Нг) при $m_F \gg 26$ а. е. м. Вместе с тем насадки Брубакера позволили существенно повысить эффективность согласования эмиттанса источника ионов и акцептанса анализатора масс.

5. На рис. 2 представлена форма массовых пиков N_2^+ и Ag^+ при различных значениях разрешающей способности R , определенной по уровням 10 и 50 % высоты пиков. В отличие от теоретически предсказываемой [7] формы пика имеет место его незначительная асимметрия: со стороны тяжелых масс ионов пик более пологий. Анализ траекторий движения ионов во II области дает, что ионы при $q \rightarrow q_B$, $a=0$ (рис. 1) и одних и тех же условиях влета ($x_0=0.02$, $\dot{x}_0=0$) увеличивают амплитуду колебаний. Это указывает на то, что наблюдаемая форма массового пика обусловлена ионно-оптическими свойствами самой области, а не условиями ввода ионов.

Другим экспериментальным фактором является возможность использования большой апертур выходной диафрагмы, как и в режиме работы первой области. Ожидалось, что при величине диаметра 4 мм массовый пик будет иметь пьедестал. Пьедестал не наблюдается при достижении разрешающей способности $R_{0.5} = 4200$ (Kg^+). Как следует из рис. 2, абсолютная разрешающая способ-

ность Δm_0 , определенная по уровню 0.1 % высоты массового пика, удовлетворяет условию при $a=0$

$$\Delta m = \frac{m(q_B - q_A)}{q_F} \approx \frac{m}{114}, \quad (9)$$

что находится в согласии с рассчитанными значениями параметров q_A , q_B , q_F (рис. 1). В работе [7] приводится $R = q_F / \Delta q \approx 150$, что не соответствует эксперименту.

На рис. 3 представлена предельная разрешающая способность $R_{0,5}$ на ионах Ar^+ в зависимости от квадрата числа n периодов ВЧ поля пребывания иона в анализаторе. При малых значениях n^2 зависимость $R(n^2)$ можно аппроксимировать как $R_{0,5} \approx 24n^2$, что почти на порядок ниже предсказываемой теоретически (7). С уменьшением энергии ионов (роста n^2) разрешающая способность достигает (60—70) M ($M = 40$ — массовое число аргона) и далее падает. Отклонение $R(n^2)$ от линейной зависимости, вероятно, связано с ограничением разрешающей способности рассогласованием

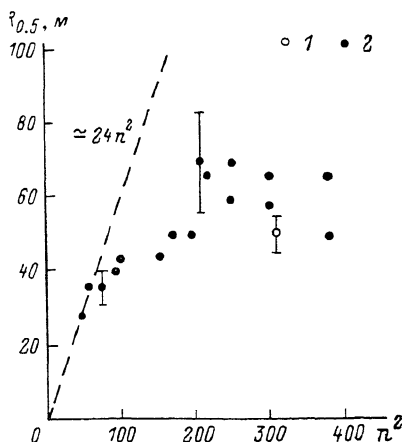


Рис. 3. Зависимость предельной разрешающей способности от квадрата числа периодов ВЧ поля пребывания ионов в анализаторе.

Диаметр балертуры 4 мм, остаточное давление $9 \cdot 10^{-5}$ тт; 1 — Kr_{84}^+ , 2 — Ar_{40}^+ .

эммитанса источника ионов и акцептанса анализатора. Достижение более высоких значений R возможно при создании источников ионов на повышенные энергии, подобно используемым в магнитных масс-спектрометрах [8].

Указанная на рис. 3 погрешность $\pm \Delta R$ соответствует измерению ширины массового пика линейной с точностью ± 0.5 мм при типичных значениях ширины пика 3.5—6 мм и масштабе 1 а. е. м. ≈ 200 мм. Статистический разброс величины $R_{0,5}$ частично отражен на рис. 3. При предельном разрешении отношение сигнал / шум составляет 10—20. Достигнута разрешающая способность $R_{0,5} = 4200$ на изотопе криптона Kr_{84}^+ при энергии ионов 100 эВ (рис. 3).

К важному экспериментальному результату относим возможность сепара-

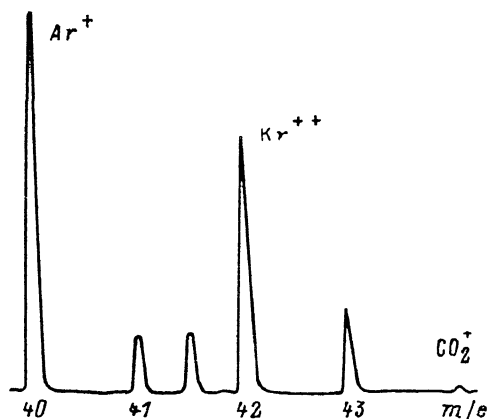


Рис. 4. Участок спектра масс при ускоряющей разности потенциалов 250 В.

Энергия ионов аргона 250 эВ, ионов криптона 500 эВ.

ции ионов по удельным зарядам с большим разбросом по энергиям 30—500 эВ, так как при типичной длине анализатора 27.5 см и частоте ВЧ поля 1 МГц обеспечивается разрешающая способность $R_{0,1} \geq 1 M$ при энергиях ионов вплоть до 500 эВ, что видно из результатов рис. 3. На рис. 4 приведен участок спектра масс ионов Ar^+ и двукратно ионизованных изотопов криптона при ускоряющей разности потенциалов 250 В.

Уникальная способность сепарации ионов с широким энергетическим спектром квадрупольным фильтром масс определяет его возможные практические приложения: анализ твердых тел методом масс-спектрометрии вторичных ионов (ВИМС) [9], лазерной и искровой масс-спектрометрии [8], масс-спектро-

метрии тлеющего разряда [10], а также в специализированных масс-спектрометрических установках.

Для указанных областей применения использование режима сепарации во второй области требует дополнительных исследований. Укажем только, что в режиме газового анализа порог чувствительности по аргону составляет 10^{-10} Па.

Список литературы

- [1] Dawson P. H. Anadrupole mass-spectrometry and its applications. Amsterdam, 1976. 349 p.
- [2] Слободенюк Г. П. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 272 с.
- [3] Dawson P. H. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proces. 1984. Vol. 56. P. 25—39.
- [4] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовича, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 532—558.
- [5] Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1968. 572 с.
- [6] Dawson P. H., Binoi Y. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Proces. 1984. Vol. 56. P. 41—50.
- [7] Uchida Y., Miwa T., Hattori S. // Mass. Spectr. 1982. Vol. 30. N 3. P. 219—226.
- [8] Сысоев А. А., Чупакин М. С. // Введение в масс-спектрометрию. М.: Атомиздат, 1977. С. 178—189.
- [9] Черепин В. Т. Ионный зонд. Киев: Наукова Думка, 1981. 327 с.
- [10] Dechner H. // Top. Curr. Phys. 1984. Vol. 37. P. 63—85.

Поступило в Редакцию
24 августа 1988 г.
В окончательной редакции
12 декабря 1988 г.