

10; 12

© 1990 г.

## РЕЖИМ СЕПАРАЦИИ В НИЖНЕЙ ВЕРШИНЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ЗОНЫ СТАБИЛЬНОСТИ

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

Представлены результаты теоретического и экспериментального исследования нового режима сепарации в нижней вершине промежуточной зоны стабильности, локализованной вблизи параметров  $a=3$ ,  $q=3.2$ . Определены эффективная апертура КФМ, эффективные значения поперечных скоростей ионов при вводе. Рассчитана трансмиссия, дана оценка разрешающей способности КФМ, определяемой временем сортировки ионов. Установлен аппаратный режим работы в указанной области.

### Введение

Для ряда практических приложений, таких как масс-спектрометрия вторичных ионов [1], тандемная масс-спектрометрия [2], газовый анализ, может оказаться полезным разделение ионов по массам в режиме сепарации ряда областей  $a$ ,  $q$  параметров квадрупольного фильтра масс (КФМ). В данной работе рассматриваются ионно-оптические свойства промежуточной зоны стабильности, локализованной вблизи параметров  $a=2.6$ ,  $q=2.9$  [3].

Природная «география» промежуточной зоны стабильности допускает аппаратную перестройку полосы пропускания в двух областях, локализованных вблизи вершины  $M$  с координатами  $q_M=3.2341$ ,  $a_M=3.1643$  и нижней вершины  $S$  с координатами  $q_S=2.8153$ ,  $a_S=2.5210$ .

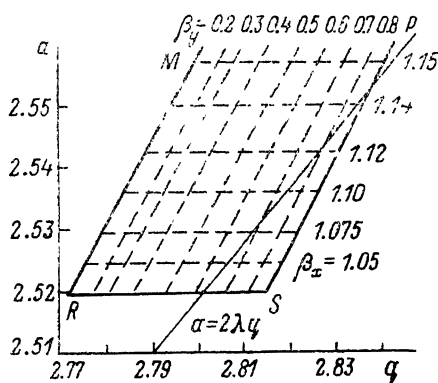


Рис. 1. Рабочая область промежуточной зоны стабильности в нижней вершине  $S$ .

$\alpha=2\lambda q$  — линия сканирования.

Некоторые характеристики режима сепарации в верхней вершине изучались теоретически ранее [3], но практического применения он не нашел. Мы связываем это с успехами освоения первой области стабильности ( $0 < q < 0.908$ ) [4, 5], а также отрицательными факторами изучаемой зоны: более высокими рабочими напряжениями ВЧ генератора (в 4.5 раза по сравнению с обычным режимом), более значительными постоянными краевыми полями (в 10.5 раз превышающие обычный режим), конечностью полосы пропускания ( $q/\Delta q \geq 25-36$ ).

Целью данной работы являлось изучение условий ввода ионов, трансмиссии, влияние времени сортировки на разрешающую способность КФМ, работающего в режиме сепарации нижней вершины промежуточной зоны.

На рис. 1 показана детально рабочая область  $a, q$  параметров КФМ с вершиной  $S$  промежуточной зоны стабильности. Прямые  $RM$  и  $SP$  соответствуют  $y$ -границам, а  $RS$  —  $x$ -границе. Указанные границы рассчитывались численными методами, поскольку уравнения этих кривых представляют собой трансцендентные уравнения в форме бесконечных цепных дробей [6]. Число элементов дроби в расчетах выбиралось равным 200.

На рис. 1 также приведены рассчитанные изолинии характеристических показателей  $\beta_x$  и  $\beta_y$ , определяющих спектральный состав колебаний ионов по двум взаимно перпендикулярным осям  $x$  и  $y$  анализатора.

Уравнение линии сканирования  $a=2\lambda q$  показано для случая  $\lambda=0.445$  и с относительной полосой пропускания КФМ  $q_s/\Delta q=78$ . Зависимость относительной полосы пропускания  $m/\Delta m$  (или разрешающей способности  $R$ ) от величины  $\lambda$  может быть представлена в виде

$$R \equiv \frac{m}{\Delta m} = \frac{q_s}{\Delta q} = \frac{0.1670}{\lambda - \lambda_s} = \frac{0.9374}{a_0 - a_s}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса анализируемого иона,  $\Delta q$  — полоса пропускания по оси  $q$ ,  $\lambda = U/V$  — отношение постоянного  $U$  к амплитуде  $V$  переменного напряжения на электродах КФМ,  $\lambda_s = a_s/2q_s = 0.44773$ ,  $a_0 = 2\lambda q_s$ .

Как следует из рис. 1, максимум полосы пропускания соответствует случаю, когда линия сканирования проходит через точку  $P$ . При  $\lambda = \lambda_P$  величина  $R$  минимальна и равна 25. В области верхней вершины  $M$  минимальное значение  $R \approx 36$ . Сравнение координат вершин  $S$  и  $M$  указывает, что в нижней вершине  $S$  удельная амплитуда  $V/m$  на 15 % меньше и максимальная полоса  $\Delta m$  шире в полтора раза.

## 2. Условия ввода ионов

Для согласования источника ионов и квадрупольного анализатора важно знать эффективную апертуру КФМ и максимальные значения поперечных скоростей  $\dot{x}_0, \dot{y}_0$  влета ионов. Эффективная апертура КФМ может быть определена как максимально возможные начальные положения ионов  $x_0, y_0$ , усредненные по фазе влета за период ВЧ поля. Для краткости обозначим  $x, y$  через  $u$ . Величины  $u_0, \dot{u}_0$  зависят от параметров  $a, q$  и, следовательно, от разрешающей способности  $R$  (1), фазы влета ВЧ поля, длины анализатора, качества поля, характера краевых полей, времени сортировки.

Исследуем наиболее простой случай, когда предполагается, что время сортировки ионов велико, характер распределения поля гиперболический, влияние краевых полей мал.

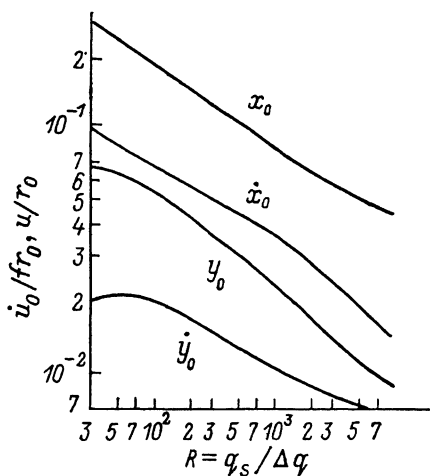


Рис. 2. Зависимости эффективной апертуры  $u_0$  и поперечной скорости  $\dot{u}_0$  КФМ от относительной полосы пропускания  $q_s/\Delta q$ .

учет последнего фактора теоретически сложен [7] и его конкретное влияние можно определить в конечном счете только экспериментально.

На рис. 2 представлены зависимости  $u_0, \dot{u}_0$  от полосы пропускания КФМ, характеризуемой величиной  $R$  (1). Зависимости  $u_0(R)$  соответствуют параллельному входу пучка ионов относительно продольной оси  $z$  КФМ ( $\dot{u}_0=0$ ), а  $\dot{u}_0(R)$  — узкому пучку ионов, падающему под некоторым углом к оси  $z$  анализатора вблизи точки  $u_0=0$ .

Данные рис. 2 получены на основе численного расчета параметров  $A, B, \Gamma$  эллипсов захвата матричным методом [8] с шагом  $\Delta \xi = \pi/400$ , где  $\xi = \omega t/2$  —

параметр времени  $t$ ,  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота. Эффективные значения  $u_0$ ,  $\dot{u}_0$  определялись интегрированием зависимостей  $u_0(\xi_0)$  и  $\dot{u}_0(\xi_0)$  методом трапеций с шагом  $\Delta \xi_0 = \pi/20$ , где  $\xi_0$  — начальная фаза влета ионов.

Сравнение аналогичных характеристик обычного режима сепарации [8] и исследуемого показывает, что значения параметров  $u_0$ ,  $\dot{u}_0$  такого же порядка, за исключением того, что величины  $x_0$ ,  $\dot{x}_0$  в два раза выше при более высоких значениях разрешающей способности ( $\sim 5000$ ).

Характер поведения  $u_0(R)$  и  $\dot{u}_0(R)$  аналогичен случаю режима сепарации в верхней вершине  $M$ , при этом величины  $u_0$ ,  $\dot{u}_0$  незначительно выше.

### 3. Форма массового пика и трансмиссия КФМ

Расчет трансмиссии КФМ производился методами [8], как и в случае раздела 2. Трансмиссия  $T$  характеризует долю прошедших ионов через КФМ при исходном распределении начальных координат и скоростей ионов на входе в анализатор. Величина  $T$  рассчитывалась по формуле

$$T = \left( \sum_{i=1}^P \sum_{j=0}^M \sum_{k=1}^N T_{ij}^x \cdot T_{ik}^y \right) / (P \cdot M \cdot N), \quad (2)$$

где  $P=20$  — число интервалов разбиения начальной фазы влета ионов;  $T_{ij}^x$ ,  $T_{ik}^y$  — матрицы, соответствующие пропусканию ионов по координатам  $x$ ,  $y$

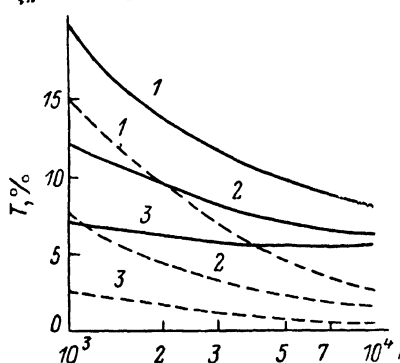


Рис. 3. Зависимости трансмиссии КФМ при различных значениях эффективной апертуры  $\eta$  квадратного сечения ионного пучка  $\eta = (r_a/r_0)^2 \cdot 100\%$ .

1 — 0.1, 2 — 0.25, 3 — 1%. Сплошные линии — режим сепарации в нижней вершине  $S$ , штриховые — в верхней вершине  $M$  ( $\dot{u}_0 = 0$ ).

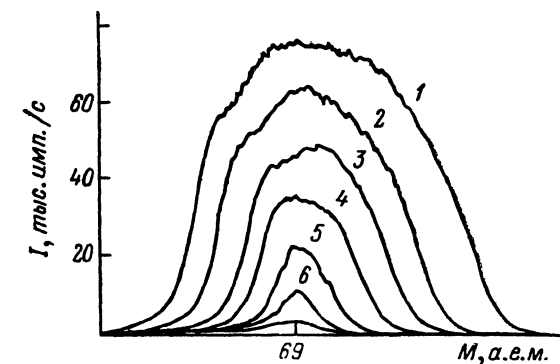


Рис. 4. Форма массового пика ионов  $\text{SF}_3^+$  при напуске в камеру анализа перфтортрибутиламина до давления  $2 \cdot 10^{-5}$  Па.

Энергия ионов 15 эВ. Ток электронной эмиссии 40 мкА.  $R_{0.5}$ : 1 — 100, 2 — 134, 3 — 180, 4 — 250, 5 — 410, 6 — 600.

и состоящие из нулей и единиц, причем элементы этих матриц равны единице, если амплитуда колебаний иона по соответствующей координате меньше радиуса поля  $r_0$ ;  $i$  — номер интервала  $\Delta \xi = \pi/20$  фазы влета;  $j, k$  — номера начальных координат и скоростей по осям  $x$  и  $y$ .

В расчетах выбиралось  $N=M=40$ , что обеспечивало моделирование потока ионов с числом 32 000 за время, равное периоду ВЧ поля.

На рис. 3 представлены зависимости трансмиссии при различных значениях эффективной апертуры пучка квадратного сечения для случая параллельного ввода ионов относительно оси  $z$  анализатора ( $\dot{u}_0=0$ ). Штриховой линией отмечены зависимости  $T(R)$  для режима сепарации в верхней вершине  $M$  промежуточной зоны стабильности.

Сравнение данных рис. 3 дает, что при высоких значениях  $R$  трансмиссия в режиме сепарации нижней вершины  $S$  (рис. 1) выше, чем в верхней вершине  $M$  промежуточной области.

На рис. 4 показана экспериментально наблюдаемая форма массового пика ионов  $\text{SF}_3^+$  ( $M=69$ ) при различных значениях полосы пропускания КФМ.

Данные получены на КФМ с электродами длиной 15 см и диаметром 8 мм. Диаметр входной апертуры КФМ составлял 3 мм. Рабочая частота ВЧ генератора  $f=1$  МГц, что обеспечивало значение удельной амплитуды  $V/m \simeq 4$  В/а. е. м. Открытого типа источник ионов имел простую конструкцию. Как показал опыт, форма массового пика более совершенна, чем в обычном режиме сепарации в первой области; пик меньше подвержен искажениям условиями ввода и качеством поля.

Чувствительность в режиме газового анализа в 5—10 раз выше, чем в обычном режиме из-за более эффективной работы источника ионов при повышенных энергиях ионов.

#### 4. Влияние времени сортировки на разрешающую способность

Для разделения потока ионов,двигающихся по стабильным и нестабильным траекториям, необходимо определенное время сортировки. Это время характеризуют числом  $n$  периодов ВЧ поля пребывания анализируемого иона в фильтре масс [4, 5].

При изменении  $0.5 < \beta_y < 1$  и  $1 < \beta_x < 1.5$  в области вершины (рис. 1) наиминимые частоты гармоник колебаний ионов составляют [6]

$$\Omega_y = (1 - \beta_y) \frac{\omega}{2}, \quad \Omega_x = (\beta_x - 1) \frac{\omega}{2}. \quad (3)$$

Анализ траекторий ионов при полосе пропускания КФМ  $m/\Delta m=502$  показывает, что необходимое время ухода ионов,двигающихся с экспоненциально возрастающими амплитудами, на  $x$ -электродах анализатора составляет половину периода  $2\pi/\Omega_x$ , а на  $y$ -электродах — один период  $2\pi/\Omega_y$ . Для первой области это время равно одной четверти периода [9]. В соответствии с [3] находим, что

$$n_x \simeq \frac{1}{(\beta_x - 1)}, \quad n_y \simeq \frac{4}{(1 - \beta_y)}, \quad (4)$$

где  $n_x$  и  $n_y$  — необходимые значения чисел периодов фильтрации для обеспечения отсечки ионов КФМ на границах  $RS$  и  $SP$  (рис. 1) соответственно.

Численный расчет зависимостей  $R(\beta_x)$ ,  $R(\beta_y)$  с помощью (1) при  $q=q_s$  дает оценку

$$R_x \simeq 0.63n^2, \quad R_y \simeq 1.78n^2. \quad (5)$$

Из (5) следует, что ограничение разрешающей способности конечностью времени сепарации в режиме работы нижней вершины  $S$  (рис. 1) снижается в 3—4 раза по сравнению с обычным режимом, поскольку для первой области [9]

$$R_x = n^2/5.43, \quad R_y = n^2/2.23. \quad (6)$$

Более резкая отсечка на  $y$ -границе зоны стабильности (рис. 1) обусловлена более сильной зависимостью полосы пропускания КФМ от величины  $\beta_y$ , чем  $\beta_x$ .

Из рис. 4 следует, что ограничение разрешающей способности временем сортировки наступает при  $R_{0.5}=600$ . В результате имеем  $R_{0.5} \simeq 1.1n^2$ , в то время как для режима сепарации в первой области в лучшем случае [5]  $R_{0.5} = n^2/10.5$ . Таким образом, при равном количестве периодов  $n$  разрешающая способность выше на порядок, чем в обычном режиме. В нижней вершине  $S$  достижение разрешающей способности  $R$ , близкой к теоретической (5), обусловлено тем, что интенсивность массового пика падает приближенно как  $I \sim 1/R_{0.5}$  (рис. 4); для обычного режима  $I \sim 1/R_{0.5}^2$  [5].

Важно отметить, что значение разрешающей способности в режиме сепарации верхней вершины  $M$  в 3—4 раза выше, чем в нижней вершине  $S$  промежуточной зоны стабильности. Это связываем с тем, что отсечка со стороны тяжелых масс ионов КФМ в верхней вершине  $M$  происходит на  $y$ -электродах, а в режиме сепарации нижней вершины  $S$  (рис. 1) на  $x$ -электродах.

Укажем также на то, что в зависимости  $R = hn^2$  коэффициент  $h$  в сильной мере зависит от согласования источника ионов с анализатором, от качества

поля КФМ [5]. Для исследуемого режима сепарации характерно достижение предельной разрешающей способности с большим запасом по выходному сигналу, что отражено на рис. 4 и подтверждается данными рис. 3.

### Выводы

1. Установлен аппаратный режим работы в нижней вершине промежуточной зоны стабильности КФМ.
2. Определены условия ввода ионов КФМ без учета влияния краевых полей. Получено, что эффективная апертура КФМ и эффективные значения поперечных скоростей при высоких значениях разрешающей способности того же порядка, что и в первой области.
3. Трансмиссия КФМ в два раза выше при высоких значениях  $R$ , чем в режиме сепарации верхней вершины промежуточной зоны.
4. При одном и том же числе периодов фильтрации разрешающая способность выше на порядок, чем в первой области, и в 2—3 раза ниже, чем в режиме сепарации верхней вершины промежуточной области.
5. Для достижения высокой разрешающей способности предпочтительно использовать режим сепарации в верхней вершине промежуточной зоны стабильности.

### Список литературы

- [1] Черепин В. Т. Ионный зонд. Киев: Наукова думка, 1981. 434 с.
- [2] Glish C. L., McLuckey S. A. // *Analyt. Instrum.* 1986. Vol. 15 (1). P. 1—36.
- [3] Dawson P. H. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1974. Vol. 11. N 6. P. 1151—1156.
- [4] Слободенюк Г. М. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 267 с.
- [5] Dawson P. H. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1986. Vol. A4 (3). P. 1709—1714.
- [6] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 532—558.
- [7] Dawson P. H., Bingoi Yu. // *Int. J. Mass-Spectrom. Ion. Proces.* 1984. Vol. 56. P. 25—39.
- [8] Dawson P. H. // *Int. J. Mass-Spectrom. Ion. Proces.* 1974. Vol. 14. P. 317—337.
- [9] Dawson P. H. *Quadrupole Mass-Spectrometry and Its Applications.* Amsterdam, 1976. 274 p.

Поступило в Редакцию  
22 февраля 1989 г.

В окончательной редакции  
22 мая 1989 г.