

10; 12

© 1990 г.

СОГЛАСОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРОВ ТАНДЕМНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО ФИЛЬТРА МАСС

Н. В. Коненков

Рассматривается задача расчета потерь ионов из-за несоответствия эмиттанса и акцептанса анализаторов тандемного фильтра масс (ТФМ), работающего в двух областях стабильности: второй и промежуточной (ПО). Используется метод анализа фазового объема стабильных траекторий ионов на основе численного расчета эллипсов захвата. Оценка потерь ионов дает завышенную величину в 90 %. Наилучшее согласование анализаторов имеет место при выборе рабочей точки ПО вблизи верхней вершины. Эффективность работы ТФМ иллюстрируется спектром масс ионов Xe^{++} с энергией 300 эВ при длине электродов анализаторов 12.5 см.

Введение

При построении тандемных фильтров масс (ТФМ), квадрупольные анализаторы которых работают в различных областях стабильности a , q параметров уравнения Матье, необходимо знание потерь ионов в переходных областях. Потери обусловлены различием эмиттанса и акцептанса анализаторов.

Целью данной работы является оптимизация согласования квадрупольных фильтров масс (КФМ), в которых реализуются сепарация ионов по массам в промежуточной ($a=3$, $q=3.2$) и второй ($a \approx 0$, $q=7.55$) областях стабильности. Принципы построения такого ТФМ и его некоторые характеристики даны впервые в [1]. Особенностью работы ТФМ является возможность анализа по массам ионов с повышенными энергиями вплоть до 500 эВ с разрешающей способностью $R_{0,1}=1M$ (M — массовое число) при сравнительно малых длинах электродов (~ 20 см) за счет использования ионно-оптических свойств второй области стабильности [2, 3].

1. На рис. 1 схематично показаны структура электродов ТФМ и цепь питания. С выхода генератора через ВЧ трансформатор T_p подается переменное напряжение $V_2 \cos \omega t$ на электроды КФМ 2, работающего в режиме сепарации второй области. Напряжение $V_n \cos \omega t$ получают с помощью емкостного делителя C_1, C_2 . КФМ 1 работает в режиме сепарации промежуточной области (ПО). Формирование постоянных составляющих U_n, U_2 осуществляется с помощью резистивных делителей. Такое питание электродов ТФМ обеспечивает возможность синхронного сканирования двух анализаторов по масс-спектру при амплитудной развертке.

На рис. 2 показаны промежуточная (вверху) и вторая области стабильности a , q параметров КФМ. Промежуточная область представляет собой криволинейный четырехугольник с вершинами M (3.23408, 3.16429), P (3.2546, 3.1541), S (2.8153, 2.5210), R (2.775, 2.5196).

Вторая область стабильности локализуется вдоль оси q и представляет собой равнобедренный треугольник с вершинами F (7.5473), A (7.51361), B (7.57969). Аппаратурная полоса пропускания КФМ устанавливается соотношением $\lambda_2 = U_2/V_2$

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{q_F}{\Delta q} \approx \frac{114}{1 - \lambda_2/\lambda_0}, \quad (1)$$

где $\lambda_0 \approx 1.984 \cdot 10^{-2}$.

Фильтр масс 1 (рис. 1), работающий в режиме сепарации ПО, служит для удаления тяжелых ионов с массами $m > 8.3 m_F$, где m_F — масса анализируемого иона. Необходимость фильтрации тяжелых ионов обусловлена тем, что траектории ионов с различными массами стабильны как во второй, так и в пер-

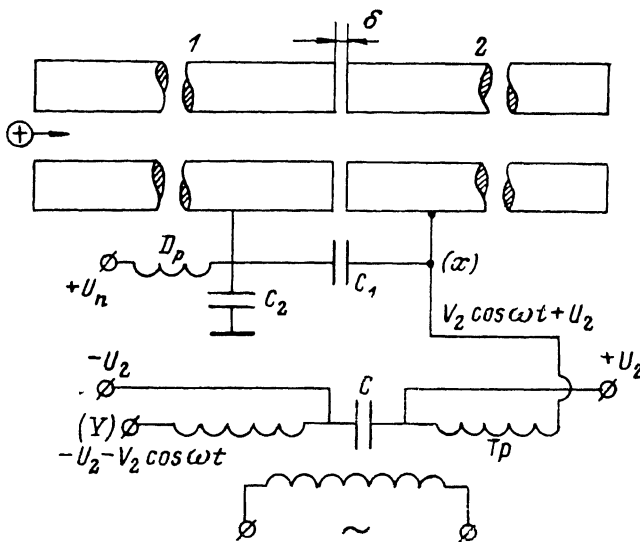


Рис. 1. Схема питания электродов ТФМ.

1 — КФИ (ПО); 2 — КФМ (вторая область); T_p — ВЧ трансформатор; C — блокировочная емкость; C_1, C_2 — емкостный делитель; D_p — ВЧ дроссель.

вой ($q=0.706$) областях, поскольку линия сканирования $a=2\lambda_2 q$ проходит одновременно через указанные области. Несмотря на низкую требуемую разрешающую способность $R \sim 1$ фильтра 1 для устранения фонового потока ионов тяжелых масс на детектор, разрешающая способность должна обеспечиваться по очень низкому уровню полосы пропускания предварительного фильтра. Этому условию удовлетворяет режим сепарации в ПО, когда требуемое время сортировки ионов на порядок ниже, чем в обычном режиме. Кроме этого, благоприятным оказывается то обстоятельство, что полоса пропускания анализатора в четыре раза шире максимальной полосы второго анализатора, поскольку $\Delta q_n \geq 4\Delta q_2$ (рис. 2).

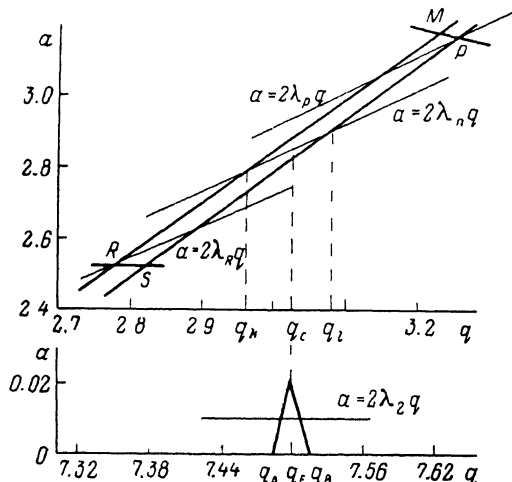


Рис. 2. Диаграммы промежуточной (вверху) и второй (внизу) областей стабильности.

симости от положения рабочей точки a_n, q_n пересечения указанной линии ($a \approx 1.41973q - 1.4473$) и линии сканирования $a = 2\lambda_n q$ будет различным эмиттанс первого анализатора и, следовательно, потери ионов в переходной области ($\delta \approx 1-2$ мм) между анализаторами.

Задачу согласования будем рассматривать для частного случая: частоты ВЧ полей одинаковы в двух анализаторах; время пролета зазора δ (рис. 1) намного меньше периода ВЧ поля; ориентация x и y пар электродов анализаторов идентична. Под x -электродами понимаются противоположные электроды

(рис. 1), на которые подают положительный потенциал $+U$ при анализе положительных ионов.

2. Для оценки потерь ионов введем коэффициент согласования $t_{1,2}$, определяемый как

$$t_{1,2} = \frac{s_{1,2}}{\pi \varepsilon_1}, \quad (2)$$

где $s_{1,2}$ — площадь области взаимного перекрытия эллипсов захвата (рис. 3) первого и второго анализаторов в момент фазы ξ_0 ВЧ поля прохождения ионов малого зазора между электродами КФМ; ε_1 — эмиттанс первого анализатора.

Отношение площади $s_{1,2}$ к площади эллипса захвата $\pi \varepsilon_1$ при равномерном заполнении фазового объема стабильных траекторий ионами анализатора дает

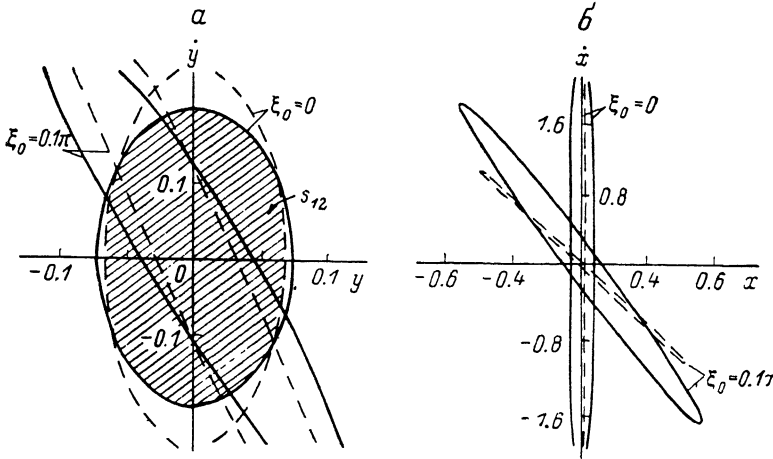


Рис. 3. Эллипсы захвата.

a — для y -траекторий, b — для x -траекторий; сплошные кривые — ПО, пунктирные — вторая область. $a_n = 3.1242$, $q_n = 3.22$ ($\beta_y = 0.5$, $\beta_x = 1.853$); $a_2 = 0$; $a_2 = q_F$ ($\beta_x = \beta_y = 1.5$).

долю ионов, которые будут совершать колебания с [конечной амплитудой во втором анализаторе. Доля потерь ионов при этом составит $1 - t_{1,2}$.

Эллипсы захвата для первого и второго анализаторов имеют вид [4]

$$\Gamma_1 u^2 + 2A_1 u i + B_1 i^2 = \frac{r_0^2}{B_{01}} = \varepsilon_1, \quad (3)$$

$$\Gamma_2 u^2 + 2A_2 u i + B_2 i^2 = \frac{r_0^2}{B_{02}} = \varepsilon_2, \quad (4)$$

где A , B , Γ — параметры эллипсов, зависящих от координат рабочей точки a , q , фазы ξ_0 ; u , i — координаты фазовой плоскости (координат x или y анализатора); B_0 — максимальное значение B при изменении фазы ξ_0 от 0 до π ; r_0 — радиус вписанной окружности между вершинами электродов; ε_1 и ε_2 — численно равны площадям соответствующих эллипсов, деленных на π . Далее в качестве единицы длины выбираем r_0 .

Таким образом, $t_{1,2}$ зависит от фазы ξ_0 , взаимного положения рабочих точек a_n , q_n и a_2 , q_2 на диаграммах стабильности (рис. 2)

$$t_{1,2} = \frac{B_{01}(a_n, q_n)}{\pi} s_{1,2}(\xi_0; a_n, q_n; a_2, q_2). \quad (5)$$

Усреднение $t_{1,2}$ по периоду фазы ξ_0 дает эффективное значение коэффициента согласования $T_{1,2}$

$$T_{1,2} = \frac{B_{01}}{\pi^2} \int_0^\pi s_{1,2}(\xi_0) d\xi_0. \quad (6)$$

Выражение (6) задано для случая, когда ионы попадают в первый анализатор (рис. 2), в другом случае

$$T_{2,1} = \frac{B_{02}}{\pi^2} \int_0^{\pi} s_{2,1}(\xi_0) d\xi_0. \quad (7)$$

Из (6) и (7) следует асимметрия потерь ионов для двух случаев ввода. Для случая, когда $s_{1,2} = s_{2,1}$, находим, что

$$T_{1,2}/T_{2,1} = B_{01}/B_{02}. \quad (8)$$

Из (8) следует, что оптимальная последовательность ввода ионов определяется акцептантами анализаторов по скоростям, характеризуемых B -параметрами.

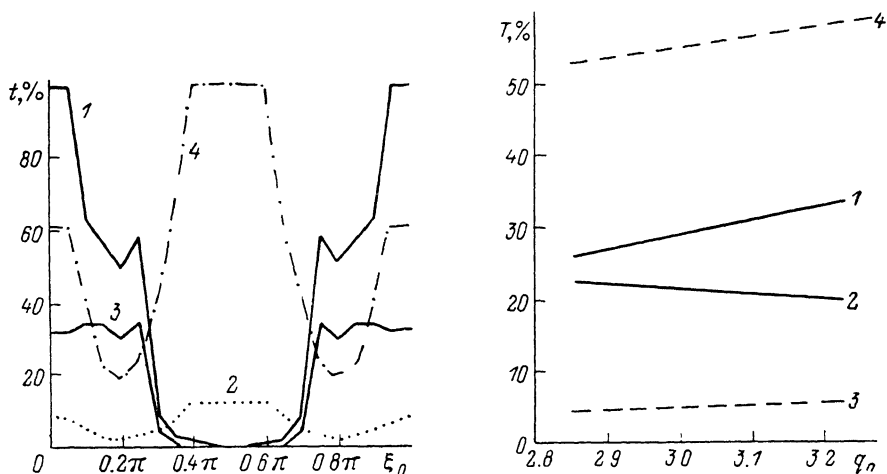


Рис. 4. Зависимости коэффициента согласования от фазы ВЧ поля прохождения ионами межэлектродной области.

$$1 - t_{1,2}^y; 2 - t_{1,2}^x; 3 - t_{2,1}^x; 4 - t_{2,1}^y \quad (\alpha_1 = 3.1242, q_n = 3.22, \alpha_2 = 0, q_2 = 7.5473).$$

Рис. 5. Зависимости эффективного значения коэффициента согласования от положения рабочей точки q_n вдоль изолинии $\beta_y = 0.5$.

$$1 - T_{1,2}^y; 2 - T_{1,2}^x; 3 - T_{2,1}^x; 4 - T_{2,1}^y.$$

3. Метод расчета параметров A , B , Γ эллипсов захвата подробно описан в [4]. В численных расчетах интервалы дискретизации времени $\xi = \omega t/2$ и фазы ξ_0 составляли $\Delta\xi = \pi/1000$, $\Delta\xi_0 = \pi/20$.

На рис. 3 показаны эллипсы захвата для x - и y -траекторий для двух значений фазы $\xi_0 = 0$ и $\pi/10$. Площадь $s_{1,2}$ на рис. 3, a отмечена штриховкой. Для x -траекторий величины a , q положительные, а для y -траекторий — отрицательные.

Анализ характера перекрытия эллипсов захвата показывает, что только для значений фаз вблизи $\xi_0 = 0$ y -траекторий и $\xi_0 = \pi/2$ x -траекторий возможно полное покрытие одного эллипса другим. В этом случае $t_{1,2} = 1$, если $\epsilon_1 \leq \epsilon_2$ и $t_{2,1} = \epsilon_2/\epsilon_1$, что не обеспечивает точного равенства (8). При других значениях ξ_0 главные оси эллипсов ориентированы под отличающимися углами. В этом случае площади $s_{1,2}$ оценивались как площади параллелограммов с вершинами, расположенными в точках пересечения эллипсов,

$$s_{1,2} \simeq 2 |\dot{u}_1 u_2 - \dot{u}_2 u_1|, \quad (9)$$

где $u_{1,2}$ и $\dot{u}_{1,2}$ — координаты соседних вершин указанного параллелограмма.

Координаты точек пересечения эллипсов удобно находить в полярной системе координат при решении системы уравнений (3), (4).

4. На рис. 4 представлено зависимость коэффициентов согласования от фазы ξ_0 для двух случаев ввода ионов и при условиях сепарации: $a_n=3.1242$, $[g_n=3.22$ ($\beta_y=0.5$, $\beta_x=1.853$) и $a_2=0$, $q_2=7.5473$ ($\beta_x=\beta_y=1.5$). Величины $B_{01}^x=7.1$, $B_{01}^y=99$, $B_{02}=59$ дают представление о величине площадей эллипсов захвата. Из рис. 4 следует, что наилучшее согласование двух анализаторов имеет место при фазе $\xi_0=0$, π по y -координате (кривая 1), когда ионы вводятся сначала в первый анализатор. Для ввода ионов во второй анализатор величина $t_{2,1}^x$ максимальна при фазе $\pi/2$.

На рис. 5 показаны зависимости эффективного значения коэффициента согласования по x - и y -координатам для двух случаев прохождения ионов переходной области δ (рис. 1) от положения рабочей точки q_n вдоль изолинии $\beta_y \approx 0.5$ промежуточной области.

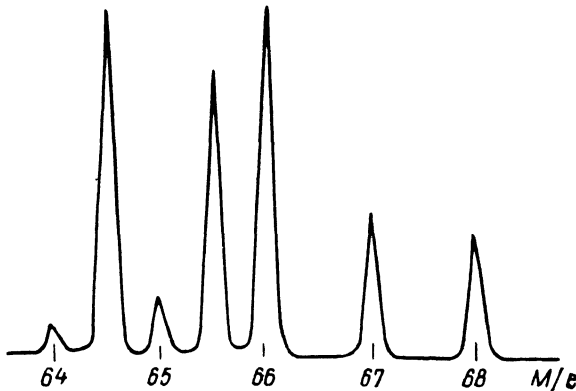


Рис. 6. Масс-спектр изотопов Xe^{++} .

Ускоряющая разность потенциалов 150 В, давление $2 \cdot 10^{-4}$ Па, ток эмиссии 0.4 мА ($f=1$ МГц, $L_1=L_2=12.5$ см, $r_0=0.5$ см, $\delta=2$ мм).

Можно видеть, что со смещением рабочей точки от нижней вершины S к верхней M (рис. 2) эффективность согласования по y -координате возрастает, а по x незначительно падает (кривые 1, 2). Это связано с тем, что эмиттанс ϵ_{1y} по y -координате при увеличении q_n убывает. В силу различия на порядок ϵ_{1x} и ϵ_{2x} анализаторов наименьшими потерями ионов по x -координате обладает режим сепарации, когда ионы вводят сначала в КФМ, работающий во второй области (кривые 2, 4), а рабочая точка a_n , q_n локализуется вблизи верхней вершины M . В этом случае потери ионов в переходной области δ (рис. 2) составляют по x координате порядка 40 %, а по y — 80 %. В силу независимости движения ионов по x - и y -координатам анализатора суммарную долю потерь можно условно оценить как $1 - T_{21}^x T_{21}^y = 0.88$. Предпочтительность работы первого анализатора в точке a_n , q_n вблизи вершины M также обусловлена тем, что с ростом q_n необходимое время сортировки ионов уменьшается.

5. Основной вывод об асимметрии потерь ионов из-за различия последовательности сепарации в двух анализаторах проверялся экспериментально. В эксперименте использовался тандемный фильтр масс с длиной электродов 12.5 см и $r_0=0.5$ см. Диаметр входной апертуры КФМ равнялся 3 мм. Рабочая частота ВЧ генератора составляла 1 МГц.

В отличие от теоретически ожидаемого выигрыша в коэффициенте пропускания ТФМ, когда сначала ионы вводятся в КФМ, работающего во второй области, был обнаружен примерно в одинаковый коэффициент пропускания для двух случаев ввода ионов. Этот факт мы связываем с существенным различием проявления краевых полей (опыт показывает, что они существенны в режиме сепарации второй области, несмотря на малую величину постоянной составляющей напряжения — $a \approx 0$), а также различием на порядок аксептансов анализаторов. В режиме сепарации ПО при изменении q_n в указанных пределах (рис. 5) величина B_{0x} возрастает от 5 до 7, B_{0y} — от 70 до 100 при $B_2=59$ ($R=114$).

6. Представленный анализ потерь ионов имеет полуквантитативный характер, поскольку предполагается равномерность заполнения фазового объема,

что не соответствует действительности, так как допускаются колебания ионов с амплитудой $u > r_0$ (рис. 3, б). Реально траектории ионов локализируются вблизи оси анализатора, в связи с чем доля потерь ионов будет значительно меньше, если принять во внимание условие $|u| < 1$ (рис. 3). При этом асимметрия ввода ионов также должна влиять в меньшей мере на потери ионов.

В заключение укажем, что порог чувствительности по аргону ТФМ (при использовании в качестве детектора ионов вторичного электронного умножителя ВЭУ-6) составил $4 \cdot 10^{-10}$ Па. Несмотря на малую эффективную входную апертуру КФМ в режиме сепарации второй области [2], достижение хорошей чувствительности обусловлено двумя факторами: высокой эффективностью работы источника ионов при повышенных энергиях; большим захватом ионов по углам влета в анализатор, что делает более эффективной фокусировку ионов на вход КФМ (использовались напряжения на элементах входной линзы до 2.4 кВ). На рис. 6 представлен участок спектра ионов Хе⁺⁺ при ускоряющей разности потенциалов 150 В, иллюстрирующий работу ТФМ.

Список литературы

- [1] Копенков Н. В., Силаков С. С. // ПТЭ. 1990. № 3. С. 157—159.
- [2] Dawson P. H., Bingoi Y. U. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process. 1984. Vol. 56. P. 25—29.
- [3] Dawson P. H., Bingoi Y. U. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process. 1984. Vol. 56. P. 41—50.
- [4] Dawson P. H. Quadrupole Mass-spectrometry and its Applications. Amsterdam, 1976. 274 p.

Поступило в Редакцию
18 октября 1989 г.

