

12

© 1991 г.

СОГЛАСОВАНИЕ ФИЛЬТРОВ МАСС ТАНДЕМНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Н. В. Коенков

С целью увеличения пропускания тяжелых масс ионов, эффективности согласования источника ионов атмосферного давления, увеличения транспортных энергий ионов до 80–100 эВ предлагается использовать режим работы фильтров масс-тандемного квадрупольного масс-спектрометра в промежуточной области стабильности ($a=3.16$, $q=3.23$). Для обоснования предложения исследуются потери ионов, обусловленные различием эмиттансов и акцептансов фильтров масс как в обычном режиме, так и в режиме сепарации промежуточной области стабильности. Получено, что эффективность согласования квадруполей для двух указанных режимов одного порядка, оптимум сдвига фаз переменных напряжений на электродах квадруполей соответствует нулевому. Обосновывается необходимость ионно-оптической развязки второго и третьего квадруполей.

1. Тандемный квадруполюный масс-спектрометр (ТКМС) [1] является инструментом анализа сложных органических и неорганических газообразных веществ и находит эффективное применение при решении задач химии, биологии, медицины, сельского хозяйства, экологии, химии нефти, таможенного контроля наркотиков и т. д. [2].

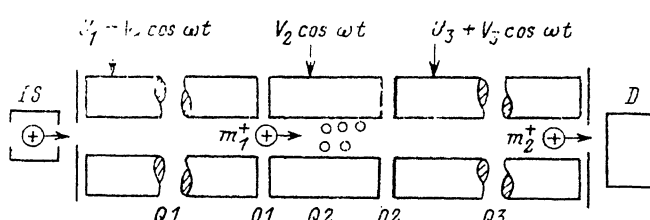


Рис. 1. Схема анализатора тройного квадруполюного масс-спектрометра.

IS — источник ионов; $Q1$, $Q2$, $Q3$ — квадруполюльные фильтры масс; D — детектор ионов; $U_1 + V \cos \omega t$ — питающие напряжения.

Уникальные аналитические возможности ТКМС обусловлены резким повышением информативности масс-спектрометрического анализа за счет использования диссоциации исходных ионов анализируемого вещества на дочерние при столкновении материнских ионов с молекулами нейтрального газа [3]. Поскольку масс-спектр дочерних ионов существенно различен, то возможна надежная идентификация компонентов сложной химической смеси на базе библиотечных спектров [2].

На рис. 1 показана структура аналитической части тройного квадруполюного масс-спектрометра, состоящего из источника ионов IS , трех последовательно расположенных фильтров масс (далее квадруполей [2]) $Q1$, $Q2$, $Q3$ и детектора ионов D . Квадруполю $Q1$ и $Q3$ работают в режиме масс-анализа, а $Q2$ — в режиме пропускания широкой полосы масс (ВЧ режиме). В область $Q2$ (камеру столкновений) напускают газ-мишень (обычно Ag или N_2), где происходит столкновительная диссоциация материнских ионов, выделяемых анализатором $Q1$. $Q3$ служит для получения масс-спектра дочерних ионов.

2. Квадруполи $Q1$, $Q2$, $Q3$ работают в различных режимах, характеризующихся a -, q -параметрами. В результате этого имеет место несоответствие эмиттанса $Q1$ и аксептанса $Q2$, а также эмиттанса $Q2$ и аксептанса $Q3$, что приводит к потерям ионов и соответственно к снижению чувствительности анализа. Для получения оптимума пропускания всего тракта необходим согласованный режим работы всех трех квадруполей [4]. Наличие краевых полей в переходных областях $O1$ и $O2$ (рис. 1) также приводит к потерям ионов [5, 6].

В ТКМС используется обычный режим сепарации в первой области стабильности a -, q -параметров уравнения Матье, описывающего движение ионов в полях с гиперболическим распределением потенциала [7]. Для согласования режимов работы квадруполей ТКМС с целью уменьшения потерь ионов применяют следующие способы: а) используют трехэлементные короткофокусные линзы [5]; б) располагают между торцами электродов в областях $O1$ и $O2$ (рис. 1) пластины (с отверстиями) из диэлектрика с конечной проводимостью с целью экранировки краевых постоянных полей [6]; в) располагают торцы электродов квадруполей на расстояниях не более $0.5 r_0$ и обеспечивают фазовый сдвиг питающих ВЧ напряжений (рис. 1) на всех электродах квадруполей не более $0.1 T$, при этом параметр q квадруполя $Q2$ устанавливают равным 0.2 (r_0 — радиус вписанной окружности между вершинами электродов, $T = 1/f$ — период ВЧ поля) [4].

3. Представляет практический интерес исследование возможности использования режима работы квадруполей $Q1$ и $Q3$ в промежуточной области (ПО) стабильности вблизи верхней вершины M [8, 9].

Исследования ионно-оптических свойств ПО обнаружили следующие важные для функционирования ТКМС обстоятельства: 1) более слабое падение пропускания T от разрешающей способности R (ориентировочно $T \sim 1/R$ [10, 11] в отличие от обычного, когда $T \sim 1/R^2$ [12, 13]; 2) возможность обеспечения единичной разрешающей способности ($\Delta m = 1$ а. е. м.) при транспортных энергиях ионов вплоть до $80-100$ эВ и относительно малых длинах электродов $15-20$ см [9, 10]; 3) менее жесткие требования на качество поля анализаторов [14, 15]. Свойства 1 и 3 позволяют использовать простые электроды (круглые стержни) для практического достижения диапазона масс свыше $800-1000$ а. е. м. с высоким пропусканием тяжелых масс ионов [10, 11]. Свойство 2 обеспечивает более эффективное согласование источника ионов (в частности, источника атмосферного давления и ионизаций в коронном разряде [16]) с квадруполем $Q1$, а также варьировать в более широких условиях столкновительные реакции материнских ионов [2, 5].

4. Целью данной работы является исследование потерь ионов из-за несоответствия эмиттанса и аксептанса квадруполей $Q1$, $Q3$, работающих в ПО стабильности, и квадруполя $Q2$, работающего в ВЧ режиме первой области стабильности, когда $0 < q < 0.908$.

Для оценки потерь ионов используем подход, изложенный в [17]. Для упрощения задачи считаем, что расстояния между торцами электродов квадруполей (области $O1$, $O2$) малы, так что время пролета ионами этих областей намного меньше периода ВЧ поля. Полагаем также, что частоты ВЧ полей и параметр r_0 трех квадруполей одинаковы.

В динамике аксептанс и эмиттанс квадруполюсного фильтра масс описывается эллипсами захвата [7]

$$\Gamma u^2 + 2Aui + Bv^2 = \frac{r_0^2}{B_0} = \epsilon, \quad (1)$$

где A , B , Γ — параметры эллипсов захвата; u и v — координаты поперечной фазовой плоскости ($u = x$ или y — поперечные координаты); B_0 — максимальное значение параметра B ; ϵ называют эмиттансом (аксептансом), величина которого равна площади эллипса, деленного на π .

С изменением фазы ВЧ поля эллипс вращается, при этом его площадь сохраняется. Фазовые точки внутри эллипса (рис. 2) соответствуют «стабильным» траекториям ионов, т. е. колебаниям ионов с конечной амплитудой. Параметры A , B , Γ зависят от рабочей точки a , q области стабильности и от фазы $\xi_0 = \omega t_0/2$ ВЧ поля.

Если использовать упрощающее допущение, что ион мгновенно попадает из квадруполя $Q1$ в $Q2$ (область $O1$ мала) (рис. 1), то удобно определить коэффициент согласования t_{12} квадруполей $Q1, Q2$ в момент фазы ξ_0 ВЧ поля прохождения ионами промежутка $O1$ как [17]

$$S/\pi\epsilon_1 = B_1 S/\pi. \quad (2)$$

$$t_{12} = \begin{cases} 1, & \text{если } \epsilon_1 \leq \epsilon_2, \\ \epsilon_2/\epsilon_1, & \text{если } \epsilon_2 < \epsilon_1, \end{cases} \quad (3)$$

$$\epsilon_2/\epsilon_1, \text{ если } \epsilon_2 < \epsilon_1, \quad (4)$$

где S — площадь взаимного перекрытия эллипсов захвата, ϵ_1 и ϵ_2 — эмиттанс и акцептанс квадруполей $Q1$ и $Q2$, B_1 и B_2 — максимальные значения эллипсов захвата.

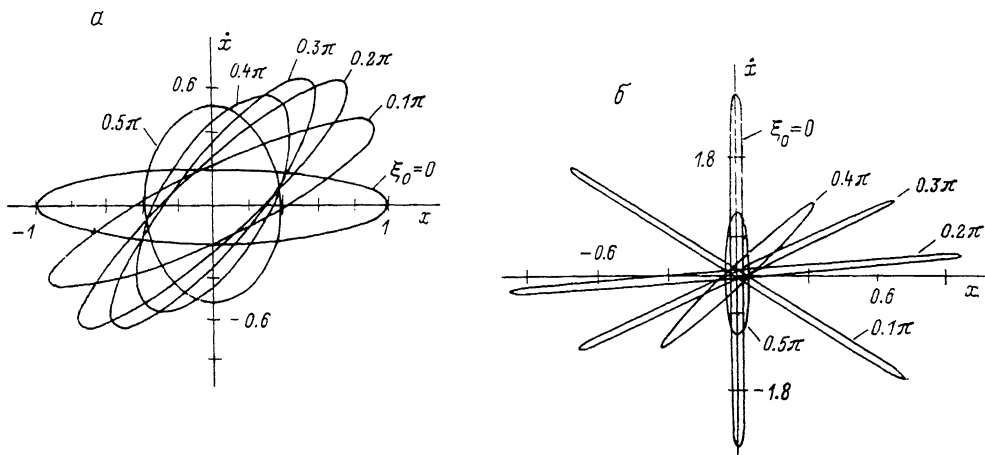


Рис. 2. Эллипсы захвата для x -траекторий.

a — ВЧ режим ($a=0, q=0.7, B_1=5.2$); b — промежуточная область ($a=3.15879; q=3.23408; R=200; B_1=20$).

Равенство (2) соответствует случаю, когда эллипсы имеют точки пересечения, (3) и (4) — когда эллипсы не пересекаются (один полностью входит в другой). Отношение площади S к площади эллипса захвата $\pi\epsilon_1$ дает долю ионов, которые будут совершать колебания с конечной амплитудой в квадруполе $Q2$. Соответственно доля потерь ионов составит $1-t_{12}$. В (2) выбирается за единицу длины r_0 . Аналогично определяется коэффициент t_{23} .

Эффективное значение согласования T_{12} находится усреднением t_{12} по периоду ВЧ поля

$$T_{12} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} t_{12}(a_1, q_1; q; \xi_0) d\xi_0, \quad (5)$$

где a_1, q_1 — рабочие параметры квадруполя $Q1$

$$a_1 = \frac{8eU_1}{m_1\omega^2 r_0^2}, \quad q_1 = \frac{4eV_1}{m_1\omega^2 r_0^2}, \quad (6)$$

e и m_1 — заряд и масса материнского иона, U_1 и V_1 — постоянное и амплитуда переменного на электродах $Q1$ (рис. 1), $q = 4eV_2/m\omega^2 r_0^2$ — параметр квадруполя $Q2$ ($a=0$), $\omega = 2\pi f$ — круговая частота ВЧ поля.

5. Параметры A, B, Γ эллипсов захвата рассчитывались матричным методом решения уравнения Магье [7]. Интервалы разбиения времени $\Delta\xi = \pi/1000$, фазы — $\Delta\xi_0 = \pi/20$, где $\xi = \omega t/2$. Площадь S в (2) находилась как площадь параллелограмма, имеющего вершины в точках пересечения эллипсов. Оценка площади таким способом допустима, поскольку главные оси эллипсов ориентированы под различными углами и эксцентриситеты эллипсов сильно отличаются. Это иллюстрируется на рис. 2, где приведены эллипсы захвата для X -траекторий квадруполей $Q2$ и $Q1$ для различных фаз ВЧ поля.

На рис. 3 приведены зависимости коэффициентов согласования для случая, когда квадруполь работают в режиме сепарации промежуточной области стабильности с относительной полосой пропускания $R \equiv m/\Delta m \approx q/\Delta q = 200$. Можно видеть, что с ростом параметра q относительная доля потерь понов $1 - T$ уменьшается и T достигает максимума при $q = 0.5 - 0.8$. Согласование более эффективно идет по координате y , т. е. эмиттанс ϵ_y меньше почти на порядок, чем по координате x . В то же время пропускание $Q1$ определяется в основном акцептансом по координате x [8, 18]. Квадруполь $Q2$ увеличивает эмиттанс пучка ионов, что приводит к потерям $(1 - T_{23})$ ионов на порядок при согласовании $Q2$ и $Q3$ (кривые T_{23}^x и T_{23}^y). При приближении параметра q к граничному значению 0.908 наблюдается рост T_{23} , т. е. относительная доля потерь уменьша-

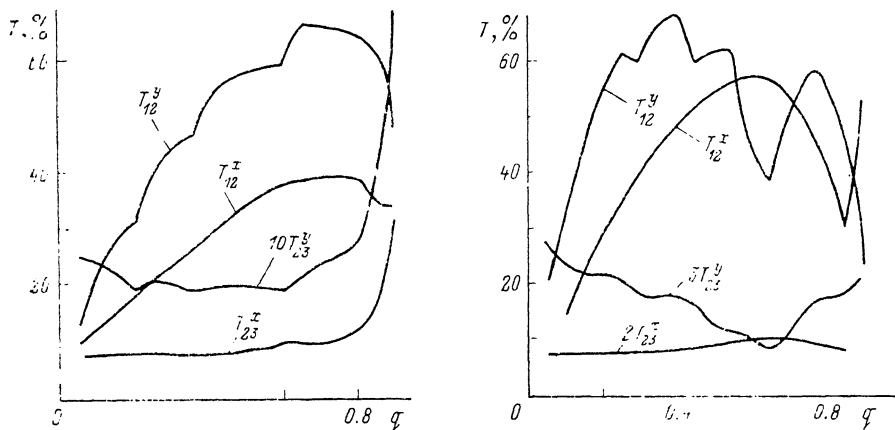


Рис. 3. Зависимости коэффициентов согласования T от параметра q квадруполя $Q2$.

Промежуточная область ($Q1, Q3$): $a = 3.15879$, $q = 3.23408$, $R = 200$; $B_x = 20$; $B_y = 146$.

Рис. 4. Эффективность согласования квадруполей при обычном режиме сепарации ($Q1, Q3$).

$a = 0.2361$, $q = 0.706$, $R = 200$, $B_x = 56$, $B_y = 64$.

ется, но абсолютное пропускание (характеризуемое акцептансом $\epsilon_2 = 1/B_2$) падает. Из данных рис. 3 следует, что для повышения эффективности согласования квадруполей $Q2$ и $Q3$ необходима ионно-оптическая развязка, функцию которой может выполнять одиночная линза, располагаемая в области $O2$ (рис. 1). Указанная линза может служить одновременно для ограничения потока газа в квадруполь $Q3$ и область детектирования D . Здесь уместно отметить, что квадруполь $Q1$ и $Q3$ в режиме сепарации ПО могут работать в линейном режиме выходного сигнала вплоть до давлений 10^{-2} Па [11].

Для сравнения относительных потерь $1 - T$ рассчитаны аналогичные зависимости $T(q)$ для случая, когда квадруполь $Q1$ и $Q3$ работают в обычном режиме с разрешающей способностью $R = 200$. Сравнение данных рис. 3 и 4 показывает, что эффективность согласования квадруполей $Q1 - Q2 - Q3$ того же порядка. Отсюда следует, что использование ионно-оптических свойств промежуточной области для целей ТКМС возможно, что требует экспериментальной проверки. Указанная возможность подтверждается косвенно экспериментальными результатами [19], полученными на тандемном фильтре масс, работающем в режиме сепарации промежуточной и второй областей стабильности, а также результатами расчетов [18].

На рис. 5 приведены зависимости коэффициентов T от разности фаз $\Delta \xi_0$ переменных напряжений на электродах квадруполей, когда используется промежуточная область стабильности. Оптимум согласования $Q1$ и $Q2$ соответствует нулевому сдвигу фаз и допустимое рассогласование фаз ВЧ напряжений составляет $0 - 0.15\pi$. Нулевой сдвиг фаз ВЧ напряжений на электродах $Q1$ и $Q2$ легко достигается аппаратно за счет использования емкостного делителя [17], так как требуемая амплитуда V_2 (рис. 2) меньше в 4.7 раза, чем V_1 .

Это позволяет использовать два ВЧ генератора вместо трех [4], которые должны быть жестко сфазированы (способ в разделе 2), что иллюстрируется на рис. 6 для обычного режима сепарации. Из рис. 6 следует, что в этом случае оптимум пропускания достигается также при нулевом сдвиге фаз. При неконтролируемой разности фаз напряжений на электродах квадруполей (когда ВЧ генераторы не связаны) в соответствии с рис. 5 и 6 уменьшение интенсивности выходного сигнала может достигать 40 % и более, что, возможно, наблюдали авторы [6, 20], когда изменения напряжения V_2 (рис. 1) варьировали разность фаз, что приводило к периодическому изменению выходного сигнала. Использование разных частот ВЧ генераторов, а также изменение размера промежутка $O1$ приводят к изменению пропускания ионов [20]. Это обусловлено сложной деформацией

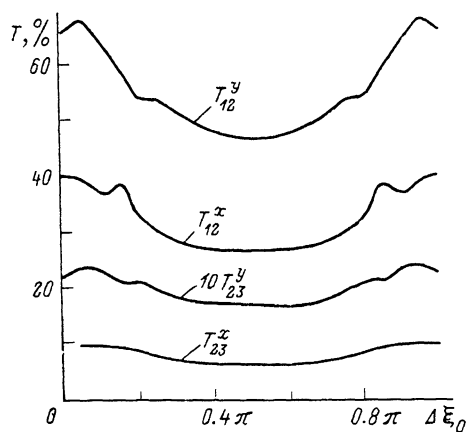


Рис. 5. Влияние разности фаз ВЧ напряжений на электродах квадруполей на потери ионов. ПО ($a_1=3.15879$, $q_1=3.23408$, $R=200$); I -область ($a=0$; $q=0.7$).

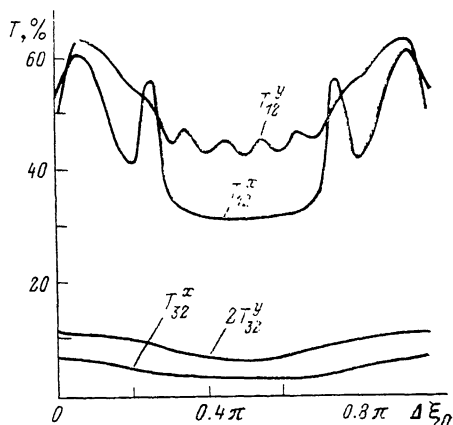


Рис. 6. Обычный режим. Зависимости коэффициента согласования T от разности фаз $\Delta\xi_0$ ВЧ напряжений на электродах КФМ.
 $a_1=0.2361$, $q_1=0.706$, $R=200$, $a=0$, $q=0.7$.

эммитанса пучка ионов краевыми полями, которые существенны в обычном режиме из-за требуемых малых значений транспортных энергий ионов (4–10 эВ) [5].

Исследования показали, что при заданном значении параметра q квадруполя $Q2$ коэффициент пропускания T не зависит от относительной полосы пропускания $R=q/\Delta q$ квадруполей $Q1$ и $Q3$. Обстоятельства таковы, что с ростом разрешающей способности R площади эллипсов также уменьшаются, а их ориентация на фазовой плоскости и эксцентриситет сохраняются.

6. Из представленного анализа следует, что относительные потери ионов в ТКМС того же порядка, что и в обычном режиме сепарации. Так как квадруполь $Q2$ увеличивает эммитанс пучка ионов, то обязательна ионно-оптическая развязка квадруполей $Q2$ и $Q3$. Относительные потери ионов минимальны при рабочем параметре $q=0.5-0.8$ квадруполя $Q2$. Оптимум сдвига фаз ВЧ напряжений для двух указанных режимов работы близок к нулевому $0-0.1\pi$.

Для устранения артефактов в получении дочерних спектров ВЧ генераторы должны быть сфазированы и иметь одну и ту же частоту.

Список литературы

- [1] Fetterolf D. D., Yost R. A. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1982. Vol. 44. P. 37–50.
- [2] Масс-спектральный анализ смесей с применением ионно-молекулярных реакций. Под ред. А. А. Поляковой. М.: Химия, 1989. 240 с.
- [3] Fetterolf D. D., Yost R. A. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1984. Vol. 62. P. 33–49.
- [4] Dawson P. H. // Phys. in Canada. 1981. Vol. 37. N 5. P. 92–98.
- [5] Brier M. E., Amy J. W., Cooks R. G. et al. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1987. Vol. 77. P. 31–47.

- [6] Кеткар С. Н., Файт У. Л. // Приборы для научных исследований. 1988. № 6. С. 176—178.
- [7] Dawson P. H. *Quadrupole Mass Spectrometry and Its Applications*. Amsterdam: Elsevier, 1974.
- [8] Шагимуратов Г. И., Коненков Н. В., Силаков С. С., Могильченко Г. А. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 1. С. 117—122.
- [9] Коненков Н. В., Могильченко Г. А., Силаков С. С., Шагимуратов Г. И. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 10. С. 153—158.
- [10] Коненков Н. В., Силаков С. С. // ПТЭ. 1991. № 2. С. 138—141.
- [11] Коненков Н. В., Кратенко В. И., Могильченко Г. А., Силаков С. С. // Электрон. пром-сть. 1990. № 1 (191). С. 37—38.
- [12] Вриллбе С. // *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Process.* 1987. Vol. 76. P. 125—237.
- [13] Dawson P. H. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1986. Vol. A4 (3). P. 1709—1714.
- [14] Коненков Н. В., Кратенко В. И., Могильченко Г. А., Силаков С. С. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 15. С. 23—27.
- [15] Коненков Н. В., Силаков С. С. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 7. С. 146—150.
- [16] Грейндж А. Н., О'Брайен Р. Д., Барофски Д. Ф. // Приборы для научных исследований. 1988. № 4. С. 50—57.
- [17] Коненков Н. В. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 10. С. 153—158.
- [18] Коненков Н. В., Силаков С. С. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 3. С. 145—146.
- [19] Коненков Н. В., Силаков С. С. // ПТЭ. № 3. С. 157—159.
- [20] Zakett D., Cooks R. G., Fies W. J. // *Analitica Chimica Acta.* 1980. Vol. 119. P. 129—135.

Научно-исследовательский
технологический институт
Рязань

Поступило в Редакцию
27 декабря 1990 г.
В окончательной редакции
28 мая 1991 г.