

Ионно-оптическая схема портативного масс-спектрометра

© В.Т. Коган, Г.Ю. Гладков, О.С. Викторова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 12 мая 2000 г. В окончательной редакции 5 июня 2000 г.)

Для эффективного решения исследовательских и технологических задач, связанных с необходимостью определения быстроизменяющегося во времени химического состава веществ, предлагается ионно-оптическая схема портативного магнитного масс-спектрометра с двойной фокусировкой, позволяющая проводить одновременные измерения компонентов в широком диапазоне масс (режим масс-спектрографа).

Введение

Уровень масс-спектрометрических исследований, в которых предпочтение отдается портативным конструкциям, в равной мере зависит как от основных характеристик анализаторов, таких как чувствительность и разрешающая способность, так и от веса, габаритов, потребляемой мощности, скорости проведения анализа, надежности их эксплуатации в "полевых" условиях. Области наиболее эффективного их применения прежде всего являются экологический мониторинг окружающей среды и технологический контроль производственных процессов в промышленности. Конструкция прибора должна допускать возможность полной автоматизации процесса измерения и обеспечивать возможность проведения анализа в реальном масштабе времени. Статические масс-спектрометры в значительной степени удовлетворяют требованиям малогабаритной конструкции [1–4]. К ним прежде всего относятся масс-спектрометры с однородными призматическими и однородными секторными полями на постоянных магнитах. При малых размерах магнита первые позволяют получить сравнительно высокое разрешение за счет большой дисперсионной способности масс-анализатора [5], вторые обеспечивают разрешение за счет выполнения условий фокусировки по углу и энергии (как правило) во взаимно перпендикулярных магнитном и электрическом полях. Одной из наиболее популярных среди них является схема Маттауха–Герцога [6], позволяющая проводить одновременный анализ исследуемых веществ в широком диапазоне масс — режим работы масс-спектрографа. Применение этого режима дает существенные преимущества масс-спектрометрам секторного типа, позволяя значительно увеличить чувствительность и/или быстродействие анализатора.

Выбор схемы

Настоящая работа посвящена построению схемы масс-спектрометра, которая, с одной стороны, обладала бы преимуществами схем, описанных ранее конструкций [3,4], удовлетворяющих требованиям портативности, а с другой стороны, позволяла проводить одновременный анализ веществ в широком диапазоне исследуемых

масс, как в приборах, построенных по схеме Маттауха–Герцога, выгодно отличаясь от них значительно меньшим углом секторного магнита. Объединение этих особенностей в одном приборе не сопровождается ухудшением его разрешающей способности и обеспечивает широкий диапазон измеряемых компонентов.

На рис. 1 представлена схема, описанная ранее в работе [4]. В нее входят источник 1, цилиндрический конденсатор 2 и секторный магнит 3, в котором граница поля, обращенная к конденсатору, выбрана перпендикулярной главной оптической оси прибора (по соображениям простоты расчета и конструирования). Исследование свойств схемы с помощью численного расчета ее параметров в широкой области значений позволило выбрать форму выходной границы магнитной системы такой, что при малом весе и размерах масс-анализатора она обеспечивает одновременную фокусировку ионов всего измеряемого диапазона масс на детектор.

На рис. 2, а представлены зависимости оптимальных значений углов выходной границы магнита β_{opt} от выбора его секторного угла γ . Наибольшая разрешающая способность для каждого выбранного угла γ достигается при выполнении определенного соотношения между γ и $\beta(\gamma)_{\text{opt}}$, зависящего от отношения радиусов траекторий движения частиц в магнитном r_m и электрическом r_0 полях. Значения β_{opt} при $r_0/r_m = 0.4$ (выбранные значения r_0/r_m являются граничными для рассматриваемой области и определяются соотношением между величиной дисперсионной способности магнита и ве-

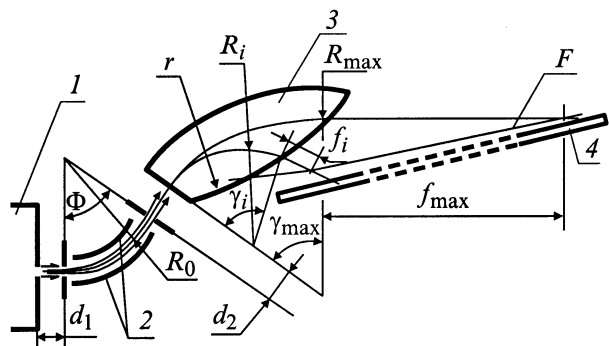


Рис. 1. Схема масс-спектрометра [4].

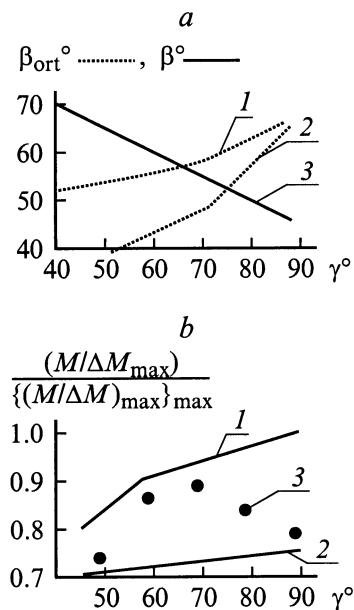


Рис. 2. Свойства схемы [4]: *a* — зависимости величин оптимальных углов выходной границы магнита β_{opt} , обеспечивающих наибольшее разрешение схемы (1, 2), и углов выходной границы β , совпадающей с хордой равновесной траектории ионов в магните (3), от секторного угла магнита γ (углы представлены в градусах); *b* — зависимость относительной величины разрешающей способности схемы от секторного угла магнита при различных углах его выходной границы: 1 — $\beta = \beta_{opt}$, 2 — $\beta = 0$, 3 — $\beta = (\pi - \gamma)/2$.

личной абберации электростатического анализатора, обеспечивающим в пределах этих границ требуемую величину разрешающей способности прибора при малых размерах и весе анализатора) лежат на границе 1, при $r_0/r_m = 1.5$ — на границе 2. Значения β_{opt} для промежуточных значений r_0/r_m находятся в области между этими границами.

На рис. 2, *b* представлена зависимость максимальной разрешающей способности схемы $(M/\Delta M)_{max}$ в относительных единицах ее наибольшего значения $\{(M/\Delta M)_{max}\}_{max}$ (все точки на графике обеспечены двойной фокусировкой первого порядка по углу и энергии с учетом ширины выходной щели источника) от величины секторного угла магнита γ для разных углов наклона выходной границы магнита: 1 — при оптимальном угле наклона $\beta = \beta_{opt}$, 2 — при $\beta = 0$.

Из рис. 3 видно, что в случае выбора прямолинейной выходной границы магнита, проходящей через точку пересечения главной оптической оси и выходного окна магнита (0–0), величина угла β , представленная на рис. 2, *a* (3), удовлетворяет соотношению $\beta = (\pi - \gamma)/2$, а разрешающая способность схемы, представленная на рис. 2, *b* (3, при $r_0/r_m = 1, 5$), имеет максимум в области значений γ , при которых угол β близок к β_{opt} . Из рис. 2, *b* также следует, что схема Маттауха–Герцога ($\gamma = \pi/2$, $\beta = \pi/4$), при нормальном падении ионного пучка на входную границу магнита, уступает по величине раз-

решающей способности схемам, имеющим значительно меньшую величину γ и использующим фокусирующие свойства выходной границы магнита.

Однако при такой выходной границе магнита в наиболее привлекательной области малых значений γ из-за необходимости формирования однородного поля на входе магнита при одновременном расположении линии фокусов схемы за пределами магнитного поля приходится существенно сокращать диапазон измеряемых масс. Это объясняется необходимостью уменьшения протяженности выходного окна магнита (*a–b*), представленного на рис. 3. Для поддержания широкого диапазона измеряемых масс в реальной конструкции выбрано положение выходной границы магнита, представленное на рис. 3. В этом случае для частиц с различными массами m_i величины β_i и γ_i , зависящие от массы, удовлетворяют условию $\beta_i \leq (\pi - \gamma_i)/2$.

Из сопоставления $\beta(\gamma_i)$ и $\beta_{opt}(\gamma_i)$, представленного на рис. 2, *a*, следует, что в выбранной конфигурации полей при единой линейной выходной границе магнитной системы обеспечивать наибольшую разрешающую способность масс-спектрометра можно лишь в области $\gamma < 75^\circ$ при выполнении условия $\beta(\gamma_i) = \beta_{opt}(\gamma_i)$. Учитывая, что выполнить это условие во всем диапазоне измеряемых масс невозможно и требования к разрешающей способности портативного прибора обычно определяются требованиями к анализу ионов с наибольшей измеряемой массой, ограничимся выполнением условия $\beta(\gamma_{max}) = \beta_{opt}(\gamma_{max})$. Но в этом случае выбор криволинейной выходной границы магнита позволяет в конструкциях с малой величиной секторного угла γ обеспечить более высокую разрешающую способность для ионов с наибольшей массой, сохраняя разрешающую способность частиц меньших масс на уровне, необходимом для их разрешения. Общая конфигурация схемы предлагаемого масс-спектрометра представлена на рис. 4, где R_{max} — радиус траектории ионов наибольшей измеряемой массы, R_0 и Φ — средний радиус и секторный угол цилиндрического конденсатора соответственно, r — радиус кривизны выходной границы магнита, d_1 — расстояние между источником ионов и электростатическим конденсатором, d_2 — расстояние

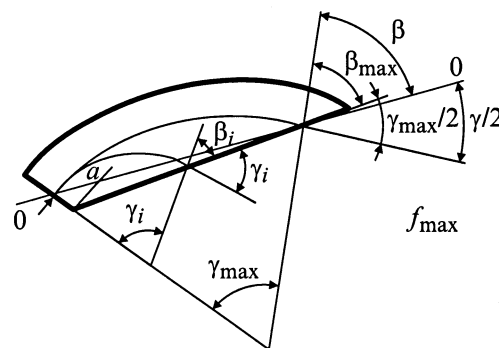


Рис. 3. Секторный магнит с прямолинейной выходной границей.

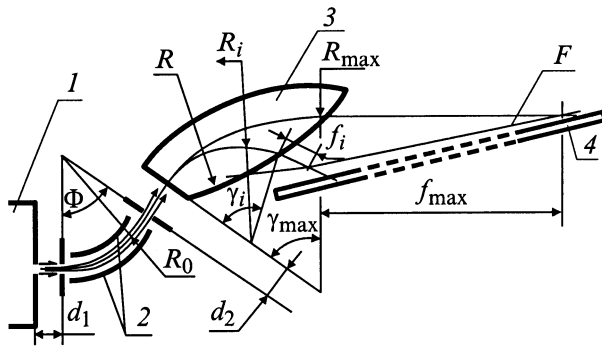


Рис. 4. Предлагаемая ионно-оптическая схема: 1 — ионный источник, 2 — цилиндрический конденсатор, 3 — полосушки магнита, 4 — детектор, F — линия фокуса.

между конденсатором и магнитом. Величины R_0 и R_{\max} выбираются исходя из требований к диапазону измеряемых масс и к разрешающей способности прибора; γ_{\max} — из требований к разрешающей способности, габаритам и весу прибора; r — из требований к соотношению разрешающей способности прибора для легких и тяжелых масс. Границы интервалов значений d_1 и d_2 выбраны с учетом требований к размерам портативного прибора, а значения Φ — с учетом оптимального соотношения с величиной γ_m ; d_1 , d_2 , Φ определяются по результатам численного расчета ионно-оптической схемы, дающего максимальную разрешающую способность. Предпочтительные диапазоны выбираемых для рассматриваемой схемы значений параметров определяются соотношениями

$$\begin{aligned} \pi/3 \geq \gamma_{\max} \geq \pi/4, \quad (R_{\max}^2/R_0) \operatorname{tg}(3\gamma_{\max}/2) \geq r \geq R_{\max}, \\ R_{\max}/3 \geq d_1 \geq 0, \quad R_{\max}/2 \geq d_2 \geq 0, \\ \gamma_{\max}/2 + \pi/8 \geq \Phi \geq \gamma_{\max}/2 + \pi/8 - \pi/18. \end{aligned} \quad (1)$$

Расчет параметров

Определение значений параметров, необходимых для создания масс-спектрометра, выполняется последовательно в несколько этапов. Прежде всего проводится численный расчет масс-спектрометра в приближении схемы с линейным выходным окном магнита при $\beta = 0$ для ионов наибольшей массы измеряемого диапазона. С одной стороны, в расчете учтены индивидуальные требования к габаритам и весу прибора при обеспечении необходимой разрешающей способности, а с другой стороны, приняты во внимание особенности эмиттанта (пространственного, углового и энергетического распределения частиц в пучке) ионного источника, используемого в приборе. Расчет допускает выбор параметров в широкой области значений: $\gamma_{\max} = \pi/4 - \pi/3$, $d_1/R_{\max} = 0.0 - 1.0$, $d_2/R_{\max} = 0.0 - 1.0$, $\Phi = \pi/6 - \pi/3$, $R_0/R_{\max} = 0.3 - 2.0$ и проводится в соответствии с методикой, описанной

в работах [3,4]. Результатом расчета является набор значений d_1 , R_{\max} , d_2 , Φ , R_0 , γ_{\max} , обеспечивающих наибольшую разрешающую способность, при заданных условиях построения схемы. Далее осуществляется выбор формы границы выходного окна реального магнита в соответствии с соотношениями (1) при сохранении параметров, выбранных в процессе численного расчета. Такой порядок определения параметров портативного масс-спектрометра обеспечивает в дальнейшем одновременность многокомпонентного анализа сложных смесей.

Экспериментальная часть

По предложенной выше методике расчета и известным выходным характеристикам применяемого в эксперименте ионного источника с электронным ударом (разброс по углу $\pm 2^\circ$ и по энергии $\pm 2\%$ при ширине выходной щели 0.1 mm) определены значения параметров ионной оптики: $d_1 = 18$ mm, $R_0 = 125$ mm, $\Phi = 42^\circ$, $d_2 = 21$ mm, $\gamma_{\max} = 52^\circ$, $R_{\max} = 90$ mm, $r = 90$ mm и создан макет масс-спектрометра. С его помощью проведен анализ различных компонентов в широком диапазоне значений их масс (от метана до хлорбензола). Разрешающая способность прибора для наибольшей массы измеряемого диапазона по результатам численного расчета составила 145 по основанию, по результатам эксперимента — 134 на уровне 3%. Для разделения более тяжелых ионов вплоть до 500 и разрешающая способность прибора может быть увеличена за счет ограничения входной апертуры масс-анализатора или эмиттанта ионного источника [4].

Заключение

Предлагается ионно-оптическая схема портативного масс-спектрометра, имеющая преимущества по сравнению с известными схемами. С одной стороны, секторный угол, а следовательно, и вес магнита масс-анализатора существенно меньше, чем в схеме Маттауха–Герцога, а с другой стороны, в отличие от конструкций с малыми углами магнитного анализатора схема позволяет проводить одновременный многокомпонентный химический анализ, не ухудшая характеристик прибора.

Список литературы

- [1] Ермолаев Ю.И., Застенкер Г.Н., Коган В.Т. и др. // Космические исследования. 1986. Т. 24. С. 192–199.
- [2] Nier A.O. // International J. Mass Spectrometry and Ion Processes. 1985. Vol 66. P. 55–73.
- [3] Kogan V.T., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V. et al. // Field Analytical Chemistry and Technology. 1997. Vol. 1. N 6. P. 331–342.
- [4] Коган В.Т., Павлов А.К., Савченко М.И. и Добычин О.Е. // ПТЭ. 1999. № 4. С. 141–145.
- [5] Кельман В.М., Родникова И.В., Секунова Л.М. Статические масс спектрометры. Алма-Ата: Наука, 1985. 263 с.
- [6] Mattauch J., Herzog R. // Z. Phys. 1934. Bd 89. S. 786–795.