

15

Сопряжение координатно-чувствительного детектора на основе приборов с зарядовой связью для регистрации ионов с портативным статическим масс-спектрографом

© В.Т. Коган, Ю.В. Чичагов, А.А. Богданов, А.С. Антонов,
Ю.В. Тубольцев, Н.Н. Аруев, Д.С. Лебедев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург,
Россия
E-mail: Viktor.Kogan@mail.ioffe.ru, vtkogon@hotmail.com

Поступило в Редакцию 15 марта 2018 г.

Проведено сопряжение координатно-чувствительного детектора Ion CCD (модель IDS 2030) фирмы „OI Analytical/CMS Field Products“ с малогабаритным масс-спектрографом, разработанным в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. Сопоставлены данные измерений, полученные с помощью масс-спектрографа с применением детектора Ion CCD и канального вторичного электронного умножителя Magnum-5901-37029PS фирмы „Photonics USA, Inc“. Обсуждаются результаты измерений и перспективы применения Ion CCD совместно с микроканальной пластиной.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.13.46333.17294

Большая часть малогабаритных масс-спектрометров, используемых для исследований как в условиях лаборатории, так и за ее пределами, обеспечивающих *in situ* on-line контроль в промышленности, мониторинг в медицине, геофизике, экологии, космических исследованиях, работает в сканирующем режиме. Для решения этих задач применяются масс-спектрометры разных видов [1]. В случае проведения многокомпонентного экспресс-анализа различных сред статические инструменты имеют ряд преимуществ перед другими масс-спектрометрами. К ним относятся основные характеристики прибора: быстродействие/чувствительность и разрешающая способность. Реализовать эти преимущества непросто, но добиться этого можно за счет применения

систем регистрации ионов на основе координатно-чувствительного детектора (КЧД), позволяющих одновременно регистрировать ионы в широком диапазоне масс-спектра, практически не деформируя форму отклика на детекторе. Постоянное усовершенствование КЧД привело к использованию в них приборов с зарядовой связью (ПЗС/ССД). Однако первое время эти детекторы представляли собой технически сложные системы со значительными эксплуатационными ограничениями, в которых использовались линейные оптические ССД-матрицы [2]. Они включали сборку микроканальных пластин (МСП), флуоресцирующий экран, оптоволоконную или оптическую развязку и оптическую ССД-матрицу. Появление новой линейной матрицы Ion CCD [3,4], предназначенной для прямой регистрации ионов в широком диапазоне энергий, более простой и надежной в использовании, существенно упростило процесс детектирования. Такая матрица может регистрировать заряженные частицы любой полярности, не требует высокого вакуума (допускает регистрацию ионов как в вакууме, так и в атмосфере), может применяться в масс-спектрометрах с источником ионов „электроспрей“ для регистрации ионов низких энергий.

Создатели новой матрицы применяют ее в портативных статических масс-спектрометрах. Это вызвано двумя основными обстоятельствами. С одной стороны, чувствительная поверхность каждого из элементов (пикселей) линейной матрицы Ion CCD имеет ограниченную площадь, определяемую величиной допустимого фонового сигнала. При этом соотношение линейных размеров этой площади выбирается из требований необходимого количества пикселей для точного воспроизведения формы пика одной массы в регистрируемом спектре. С другой стороны, общая протяженность матрицы (количество пикселей) ограничена требованиями к быстродействию процесса считывания спектра с детектора и допустимой величиной заряда на пикселе. В малогабаритных приборах широко распространена классическая схема Маттауха–Герцога [5] (секторный магнит 90°), поскольку S-конфигурация является более предпочтительной и обеспечивает наилучшие характеристики инструмента в компактном исполнении. Успешное совмещение масс-спектрографа Маттауха–Герцога с детектором Ion CCD [3] объясняется тем, что рассеянное поле секторного магнита не сказывается на работе близкорасположенного детектора. В то же время детектор не лишен недостатков. Основным из них является то, что достоверную регистрацию сигнала можно получить, лишь начиная от тысяч ионов за время

накопления. Это неприемлемо для портативных масс-спектрометров, к которым предъявляются требования высокой чувствительности, и даже возможность одновременной регистрации исследуемых соединений в широком диапазоне масс не дает существенных преимуществ перед применением обычных сканирующих масс-спектрометрических систем. Для повышения чувствительности авторы детектора модернизировали его конструкцию и установили перед матрицей Ion CCD микроканальную пластину [4]. Такая модернизация с применением МСП допустима при работе с летучими и газообразными соединениями при давлении в области детектирования $\sim 10^{-6}$ Torr и низкой концентрации влаги. В этом случае схема детектора МСП–Ion CCD позволяет понизить порог детектирования практически до возможности регистрации каждого иона. Но одновременно возникает проблема размытия масс-спектра при сопряжении детектора МСП–Ion CCD с масс-спектрографом Маттауха–Герцога. Размытие объясняется влиянием близко расположенного (~ 1 mm) к детектору магнита на траектории электронов, образованных в МСП, перед их попаданием в Ion CCD. Это приводит к уменьшению разрешающей способности прибора практически вдвое [4].

Настоящая работа посвящена как решению задачи сопряжения малогабаритного статического масс-спектрометра с детектором Ion CCD, так и перспективе его использования с детектором МСП–Ion CCD без искажения формы масс-спектра. Устранение влияния краевого поля магнита на форму масс-спектра достигается за счет удаления детектора от масс-анализатора в 10–20 раз (по сравнению со схемой [4]), снижающего величину поля в области МСП в ~ 5 раз и более, при сохранении аналитических характеристик инструмента. Схемы приборов, применяемых в [4] и в настоящей работе, приведены на рис. 1.

В работе проведен расчет схемы масс-спектрографа *S*-типа, в котором удаление детектора от выходной границы магнита осуществляется за счет уменьшения секторного угла магнита по сравнению со схемой Маттауха–Герцога (рис. 1, *a*) и введения угла наклона входной границы магнита относительно нормали к главной ионно-оптической оси схемы. При выборе схемы учтено влияние рассеянного поля магнита, которое увеличивает aberrации схемы при уменьшении секторного угла магнита, из-за уменьшения угла между направлением покидающих магнит ионов и выходной границей магнита. Одна из рассматриваемых авторами настоящей работы ионно-оптических схем масс-спектрографа, рассчитанная с помощью программы SIMION, представлена на рис. 1, *b*.

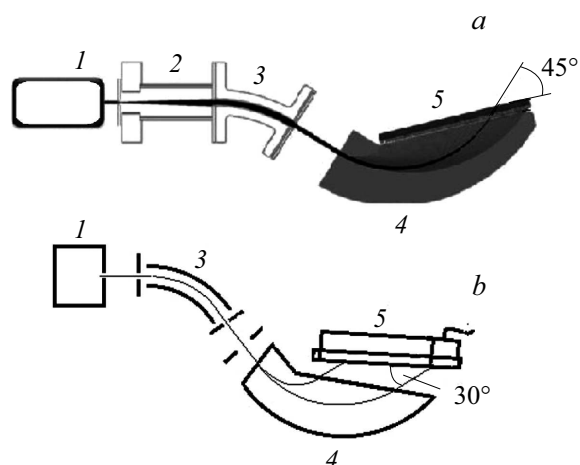


Рис. 1. Ионно-оптические схемы масс-спектрографов, использованных в работах [3,4] (схема Маттауха–Герцога с секторным магнитом 90°) (a) и в настоящей работе (схема с секторным магнитом 80°) (b). 1 — источник ионов с электронной ионизацией (electron ionization ion source), 2 — квадрупольная линза (quadrupole lens), 3 — электростатический конденсатор (electrostatic capacitor), 4 — постоянный магнит (permanent magnet), 5 — ПЗС-матрица для регистрации ионов (Ion CCD-matrix).

На основании расчета выбраны параметры портативного статического инструмента, в котором аналитические характеристики близки к параметрам классической схемы Маттауха–Герцога, а линия фокусов отстоит от выходной границы магнита на расстояние от ~ 10 mm для ионов с минимальными радиусами траектории движения в магнитном поле измеряемого диапазона до ~ 20 mm для ионов с максимальными радиусами. Этого расстояния достаточно, чтобы практически исключить влияние рассеянного магнитного поля на размытие изображения на детекторе. При этом угол наклона линии фокусов масс-спектрографа к направлению движения ионов уменьшается по сравнению со схемой Маттауха–Герцога (45°) и составляет $\sim 30^\circ$. Такое значение угла не рассматривалось ранее при определении эффективности регистрации ионов детектором Ion CCD (в [3] рассмотрены углы падения ионов в диапазоне $45\text{--}90^\circ$). С учетом необходимости применения обсуж-

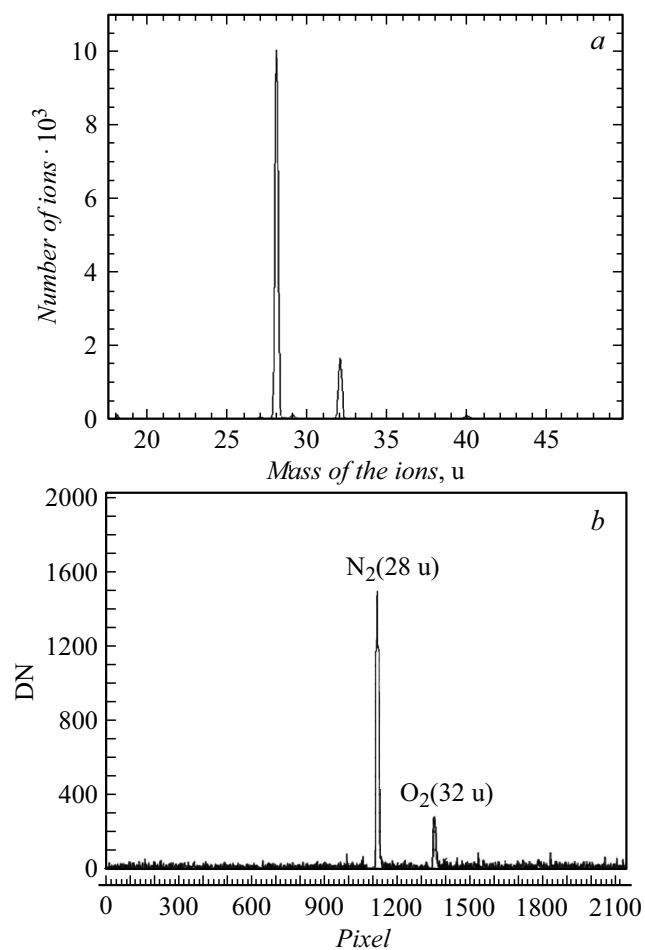


Рис. 2. Масс-спектры основных компонентов воздуха, полученные с применением канального детектора Magnum-5901-37029PS (a) и детектора Ion CCD (модель IDS 2030 (b)).

даемого масс-спектрографа непосредственно с детектором Ion CCD экспериментально определена эффективность регистрации ионов, падающих под углом 30° к поверхности детектора. Для этого, во-

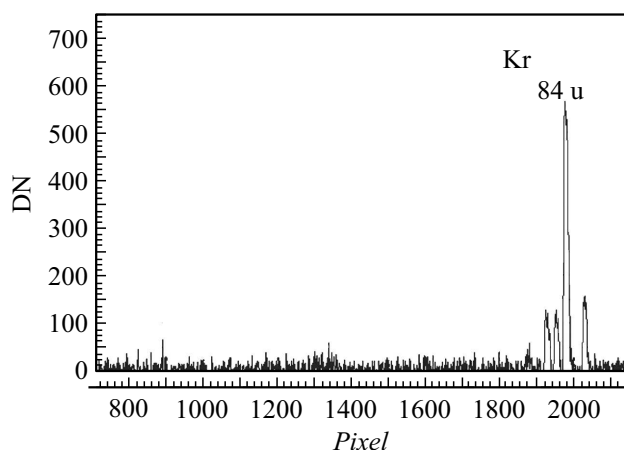


Рис. 3. Масс-спектр Kr, полученный с применением детектора Ion CCD (модель IDS 2030).

первых, измерен масс-спектр компонентов воздушной смеси с помощью регистрирующего каждый ион канального вторичного электронного умножителя за счет сканирования диапазона масс путем изменения энергии ионов (рис. 2, *a*), а во-вторых, измерен тот же спектр в несканирующем режиме при фиксированной энергии ионов с помощью детектора Ion CCD (рис. 2, *b*). Сопоставление данных проводилось по пику азота, измеряемому при близких энергиях ионов, с учетом поправок на различия 1) временных интервалов накопления сигнала; 2) площадей одновременного сбора ионов для одной точки спектра масс; 3) количества напускаемой в источник ионов пробы. Измерения в области максимальной величины пика азота при фиксированном значении ионного тока на входе детектора показали, что в пределах каждого пикселя ($21 \mu\text{m}$) за время накопления сигнала на детекторе Ion CCD на один акт регистрации (DN) приходится $160 \text{ ion} \pm 15\%$. Сравнение этого значения с аналогичной величиной, представленной в работе [3] для углов падения ионов на детектор $45\text{--}90^\circ$, составляющей $125 \text{ ion} \pm 16\%$, свидетельствует о том, что снижение эффективности регистрации детектора при уменьшении наклона линии фокусов масс-

спектрографа к направлению движения ионов и удалении этой линии от границы магнита, является заметным, но малосущественным.

На рис. 3 представлен спектр криптона, который позволяет оценить разрешающую способность масс-спектрографа. Она соответствует величине ~ 150 на уровне 10% и близка разрешающей способности прибора, созданного в соответствии с классической схемой Маттауха–Герцога с аналогичными геометрическими параметрами [3].

Полученные результаты эксперимента показывают, что выбранная схема масс-спектрографа может быть использована как совместно с детектором Ion CCD, так и в сочетании с детектором MCP–Ion CCD без существенного ухудшения основных аналитических характеристик инструмента. В первом случае детекторы могут применяться в приборах с источниками ионов, функционирующими при атмосферном давлении, и служить для анализа малолетучих и нелетучих соединений, в том числе и в хромато-масс-спектрометрах. Во втором случае их целесообразно использовать для проведения количественного анализа следов газов, паров и летучих соединений в пробе с помощью источников ионов, расположенных в вакуумной камере. Применение рассматриваемых разновидностей детектора в сочетании с предложенной в работе ионно-оптической схемой позволяет расширить возможности применения масс-спектрометрии, прежде всего при проведении on-line *in situ* мониторинга в экологии и медицине.

Список литературы

- [1] Diaz J.A., Gillespie S.R., Arkin C.R. Evaluation of commercial mass spectrometers for NASA Applications // 6th HEMS Workshop, Cocoa Beach, FL., 2007. P. 32.
- [2] Matz G., Schröder W., Liebram A. A compact, non-scanning magnet-MS for highly time resolved analyses of gas mixtures // Proc. of the 50th Pittsburg Conf. Orlando, USA, 1999. P. 621.
- [3] Hadjar O., Johnson G., Laskin J., Kibelka G., Shill S., Kuhn K., Cameron C., Kassan S. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2011. V. 22. N 4. P. 612–623.
- [4] Hadjar O., Fowler W.K., Kibelka G., Schnute W.C. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2012. V. 23. N 2. P. 418–424.
- [5] Кельман В.М., Родникова И.В., Секунова Л.М. Статические масс-спектрометры. Алма-Ата: Наука, 1985. 264 с.