

01;10

Быстрая электростатическая развертка масс-спектра в масс-спектрометрах с постоянным магнитом

© О.Н. Перегудов, В.Ф. Шкурдода, Л.Ф. Суходуб

Институт прикладной физики НАН Украины,
40030 Сумы, Украина
e-mail: op@pochtamt.ru

(Поступило в Редакцию 21 июня 2002 г.)

Как было показано ранее [1], в масс-спектрометре с постоянным магнитом можно зарегистрировать масс-спектр в достаточно широком диапазоне массовых чисел посредством нескольких коллекторов, установленных по определенному правилу. Предложенную модель несложно применить для масс-анализаторов с углами поворота, отличными от 180° .

Введение

В магнитных масс-спектрометрах с постоянным магнитом возможны два варианта быстрой регистрации масс-спектра в достаточно широком диапазоне масс: с помощью координатно-чувствительного детектора (КЧД) и путем сканирования ускоряющего напряжения в системе с несколькими коллекторами. КЧД обладает высокой скоростью регистрации, высокой чувствительностью, но вместе с тем высокой стоимостью, сложностью изготовления и обслуживания. Второй вариант системы регистрации более простой в изготовлении, достаточно стабильный и надежный в эксплуатации. Чувствительность ее несколько ниже, однако она позволяет регистрировать более широкий диапазон масс (чем у КЧД для того же масс-анализатора). Кроме того, как будет показано в дальнейшем, время записи масс-спектра в многоколлекторной системе достаточно мало.

Траекторное уравнение

Движение иона в магнитном поле может быть описано величиной отклонения его траектории от некоторой центральной траектории [2]

$$\frac{\delta}{r_0} = f(r_0, x_1(r_0), \dots, x_n(r_0)), \quad (1)$$

где δ/r_0 — отклонение иона парааксиальной траектории; r_0 — радиус центральной траектории; $x_1(r_0), \dots, x_n(r_0)$ — параметры, описывающие геометрию анализатора и отклонение начальных условий полета ионов парааксиальной траектории.

В однородном магнитном поле радиус поворота ионов определяется соотношением [2]

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2MU}{q}}, \quad (2)$$

где B — индукция магнитного поля; U — ускоряющее ионы напряжение; q — заряд иона.

Введем безразмерный параметр — индекс траектории

$$\gamma = \frac{M - M_0}{M_0}, \quad (3)$$

где M — масса ионов произвольной траектории диапазона; M_0 — масса ионов центральной траектории.

Используя понятие индекса траектории, выразим радиус произвольной траектории диапазона через радиус центральной траектории

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2M_0(1+\gamma)U}{q}} = r_0 \sqrt{1+\gamma}. \quad (4)$$

Теперь перепишем соотношение (1) в виде

$$\frac{\delta(\gamma)}{r_0} = \sqrt{1+\gamma} \tilde{f}(r_0, \gamma, x_1(r_0, \gamma), \dots, x_n(r_0, \gamma)). \quad (5)$$

Таким образом, получено уравнение, описывающее произвольную траекторию в заданном диапазоне масс. Подобный подход был использован авторами в работе [3].

Моделирование процесса развертки

Используя индекс траектории, смоделируем процесс электростатической развертки. Согласно формуле (2), радиус центральной траектории

$$r_0 = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2M_0U_0}{q}}, \quad (6)$$

где U_0 — исходное ускоряющее напряжение.

В процессе развертки по центральной траектории будут проходить ионы различных масс. В конце развертки по центральной траектории будут проходить ионы с некоторым индексом $\tilde{\gamma}$. Радиус их траектории

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2M_0(1+\tilde{\gamma})U_0(1+\beta)}{q}} \\ &= r_0 \sqrt{(1+\tilde{\gamma})(1+\beta)}, \end{aligned} \quad (7)$$

где $\beta = (\Delta U)/U_0$ — относительное изменение ускоряющего напряжения в процессе развертки.

Учитывая тот факт, что радиус (7) в конце развертки совпадает с радиусом центральной траектории ($r = r_0$), т.е.

$$(1 + \tilde{\gamma})(1 + \beta) = 1, \quad (8)$$

определим относительное смещение спектра, вызванное изменением ускоряющего напряжения

$$\tilde{\gamma} = -\frac{\beta}{1 + \beta}. \quad (9)$$

Так как изменение ускоряющего напряжения одинаково для ионов всех масс, следовательно, для любой траектории диапазона относительное смещение спектра будет одинаковым. Отсюда легко получить правило расстановки коллекторов. Имеем

$$M_1 = M_0(1 + \tilde{\gamma}),$$

$$M_2 = M_1(1 + \tilde{\gamma}) = M_0(1 + \tilde{\gamma})^2,$$

...

$$M_n = M_0(1 + \tilde{\gamma})^n. \quad (10)$$

С другой стороны, согласно (3),

$$M_n = M_0(1 + \gamma_n). \quad (11)$$

Приравнивая правые части последнего уравнения (10) и уравнения (11), получим правило расстановки коллекторов

$$\gamma_n = (1 + \beta)^{-n} - 1. \quad (12)$$

Из последнего уравнения (10) определим требуемое количество коллекторов

$$\frac{M_n}{M_0} = (1 + \tilde{\gamma})^n. \quad (13)$$

Прологарифмировав левую и правую части, получим

$$n = \frac{\ln M_0 - \ln M_n}{\ln(1 + \beta)}. \quad (14)$$

Таким образом, если задать границы диапазона регистрируемых масс $M_0 = M_{\min}$ и $M_n = M_{\max}$, получим

$$N = \frac{\ln M_{\min} - \ln M_{\max}}{\ln(1 + \beta)}, \quad (15)$$

при этом необходимо взять целую часть полученного значения.

На рис. 1 показано положение масс-спектра в начале и в конце электростатической развертки. Для расчетов использовалась программа [3].

Для уверенной регистрации масс-спектра каждая массовая линия должна находиться в пределах соответствующего коллектора в течение времени τ . Время τ соответствует постоянной времени электрометра и/или времени интегрирования аналого-цифрового преобразователя (АЦП). Используя описанную выше модель, определим величину $\Delta\gamma$ так, что пики с индексами γ

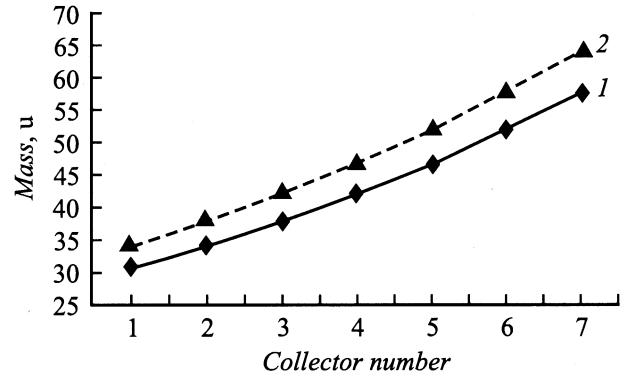


Рис. 1. Границы масс-спектра в начале (1) и в конце (2) электростатической развертки. Графики получены для симметричного масс-анализатора $\varphi_m = 130^\circ$, $r_m = 60$ mm. Угол входа 52° , $U_0 = 2240$ V, $\Delta U = -0.1U_0$.

и $\gamma + \Delta\gamma$ одновременно не будут попадать в коллектор (рис. 2), т.е. будет справедливо равенство

$$\Delta x - \Delta w = s_2, \quad (16)$$

где Δx — расстояние между центрами пиков с индексами γ и $\gamma + \Delta\gamma$; Δw — ширина пика; s_2 — ширина щели приемника ионов.

В формуле (16) все линейные величины выражены в единицах радиуса центральной траектории.

Таким образом, $\Delta\gamma$ — это величина максимального смещения масс-спектра, при которой будет выполнена уверенная регистрация. Для имеющегося набора коллекторов выберем минимальное по модулю смещение $\Delta\gamma$. Согласно (8), величину $\Delta\gamma$ можно отождествить с изменением ускоряющего напряжения β_{\max} .

Электростатическую развертку проще всего осуществить путем разряда дополнительного конденсатора в цепи питания делителя линз источника (рис. 3), при этом согласно принципу подобия ионно-оптических систем, потенциалы линз источника будут изменяться пропор-

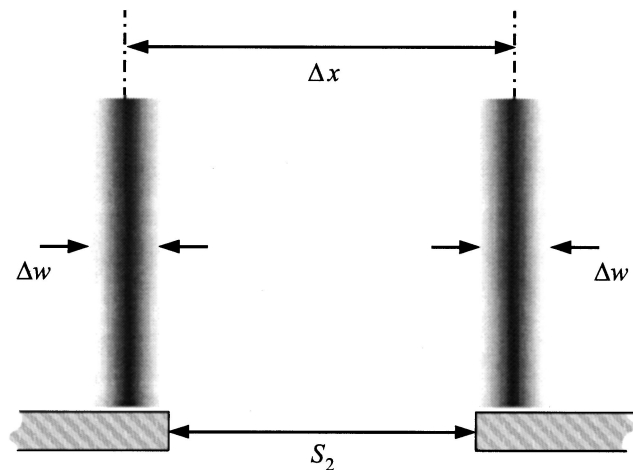


Рис. 2.

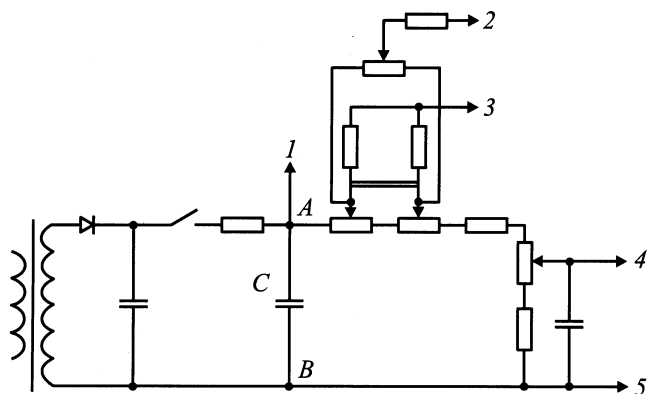


Рис. 3. Типовой делитель питания линз источника с электронным ударом. 1 — $U_{\text{уск}}$, 2 — $U_{\text{фокус}}$, 3 — $U_{\text{вытяг}}$, 4 — $U_{\text{иониз}}$, 5 — общий.

ционально и фокусировка пучка полностью сохранится. Известно, что в этом случае напряжение на сопротивлении меняется по закону [4]

$$U(t) = U_0 \exp\left(-\frac{1}{RC} t\right), \quad (17)$$

где U_0 — напряжение на конденсаторе в начале разряда, C — емкость конденсатора, R — сопротивление делителя между точками AB в цепи питания линз источника, t — время от начала разряда.

Согласно требованию уверенной регистрации

$$\Delta U(\tau) = U(\tau) - U_0 = \beta_{\text{max}} \cdot U_0. \quad (18)$$

Отсюда определим параметр RC

$$RC = -\frac{\tau}{\ln(1 + \beta_{\text{max}})}. \quad (19)$$

Зная параметр RC , а также общее изменение ускоряющего напряжения в процессе развертки, найдем время регистрации всего масс-спектра

$$T = -RC \ln\left(1 + \frac{\Delta U}{U_0}\right). \quad (20)$$

В нашем примере для регистрации масс-спектра при времени интегрирования АЦП $\tau = 25 \text{ ms}$ и ширине щели коллектора $s_2 = 400 \text{ }\mu\text{m}$ потребуется время $T \approx 1.9 \text{ s}$.

Заключение

Скорость развертки является существенным параметром для портативных масс-спектрометров с хроматографическим интерфейсом. Зная этот параметр, можно оценить требования к системе напуска и откачной системе масс-спектрометра. Кроме того, используя данный метод совместно с программой [3], можно определить все параметры, необходимые для конструирования систем многоколлекторной регистрации.

Описанная методика позволяет определить максимально допустимую скорость развертки масс-спектра. Для обеспечения более уверенной регистрации рекомендуется выбирать параметр RC на 5–10% больше расчетного.

Список литературы

- [1] Бражник Ю.В., Шкурдова В.Ф. // Укр. физ. журнал. 2000. Т. 45. № 8. С. 1015–1017.
- [2] Кузема А.С., Савин О.Р., Чертков И.Я. Анализирующие системы магнитных масс-спектрометров. Киев: Наукова думка, 1987.
- [3] Перегудов О.Н., Шкурдова В.Ф., Суходуб Л.Ф. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 6. С. 141–142.
- [4] Калинин В.И., Герштейн Г.М. Введение в радиофизику. ГИТТЛ, 1957.