

01;10;12

Ионно-оптическая схема для высокочувствительного, портативного масс-спектрографа

© В.Т. Коган, С.А. Маннинен, Д.С. Лебедев, О.С. Викторова, И.Т. Аманбаев

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

(Поступило в Редакцию 20 сентября 2004 г.)

Рассмотрена ионно-оптическая схема, позволяющая за счет выбора параметров электростатического сферического конденсатора и формы границ магнитной линзы в сочетании с оригинальным многоканальным линейным сегментным детектором существенно увеличить чувствительность и быстродействие масс-спектрографа. Проведен расчет и численное моделирование детектора. Показана возможность осуществления быстрых измерений многокомпонентных смесей в широком диапазоне масс при существенном увеличении динамического диапазона регистрируемого сигнала. Проведена экспериментальная проверка основных характеристик масс-анализатора, созданного по предложенной схеме. Обсуждаются результаты.

Введение

Портативные масс-спектрометры являются эффективными инструментами физико-химического анализа. Их преимущество особенно очевидно при выполнении *in situ* измерений в режиме реального времени в экологии, геофизике, при проведении космических исследований, при контроле технологических процессов [1]. Возможность проведения автономной работы делают такие приборы незаменимыми при выполнении непрерывных, рутинных измерений в экстремальных или опасных для человека условиях. Статические секторные масс-спектрометры обладают важными для портативных инструментов качествами: низкое энергопотребление, возможность проведения непрерывного анализа многокомпонентных смесей и простора сопряжения сепаратора масс ионов с источниками ионов всех известных типов и конструкций.

Большинство портативных статических анализаторов, применяемых в настоящее время, работает в режиме последовательного сканирования [2–4]. Этот режим не обеспечивает высокой чувствительности и скорости измерения, так как отдельные пики масс-спектра ионов при его осуществлении регистрируются поочередно. Чтобы хоть частично решить эту проблему, используют несколько датчиков — канальных электронных умножителей. Их положение выбирают таким, чтобы обеспечить оптимальное разбиение общего диапазона масс ионов на поддиапазоны. Недостатком такого подхода является то, что внутри каждого из поддиапазонов сканирование масс-спектров ионов проводится взаимозависимо и параллельно за счет последовательного изменения величины электрического или магнитного полей в масс-анализаторе.

Для одновременного анализа многокомпонентных смесей с помощью статических масс-спектрометров в последнее время чаще других используется схема Маттауха–Герцога с позиционно-чувствительным детектором [5], который включает шевронные сборки микро-

канальных пластин или сборки микроканальных пластин совместно с ПЗС матрицами. Масс-спектрометры, оснащенные такими детекторами, позволяют обеспечить высокую разрешающую способность и чувствительность анализа за миллисекундные интервалы времени. Однако в секторных масс-анализаторах разделение ионов осуществляется в пространстве координат в фокальной плоскости, и поэтому при умеренной дисперсии по массе ионов в традиционных схемах (в том числе и в схеме Маттауха–Герцога) образуется высокая плотность заряда на отдельных участках детектора. Этим объясняется ограниченный динамический диапазон (10^4 – 10^5), в котором прибор обеспечивает линейное соотношение между концентрацией компонентов в исследуемой смеси и амплитудой сигнала на детекторе. Такое значение динамического диапазона не позволяет эффективно применять портативные приборы для решения широкого круга задач. Кроме того, возможность применения схемы Маттауха–Герцога в портативном приборе ограничена размерами и весом 90-градусной магнитной системы.

В работе [6] рассмотрен оригинальный масс-спектрограф, в котором использован магнит с секторным углом $\sim 50^\circ$. Его характеристики в большей степени отвечают требованиям портативности, чем в приборах, собранных по схеме Маттауха–Герцога. Однако к его недостаткам следует отнести отсутствие фокусировки пучка в перпендикулярном полюсникам магнита направлении и связанную с этим невысокую чувствительность прибора.

Ионно-оптическая схема масс-спектрографа

В настоящей работе рассмотрена ионно-оптическая схема масс-спектрографа (рис. 1, *a*) с фокусировкой ионов по углу и по энергии, позволяющая реализовать режим быстрого измерения спектра масс ионов в широком диапазоне значений при неизменных значениях сепарирующего магнитного и электрического полей

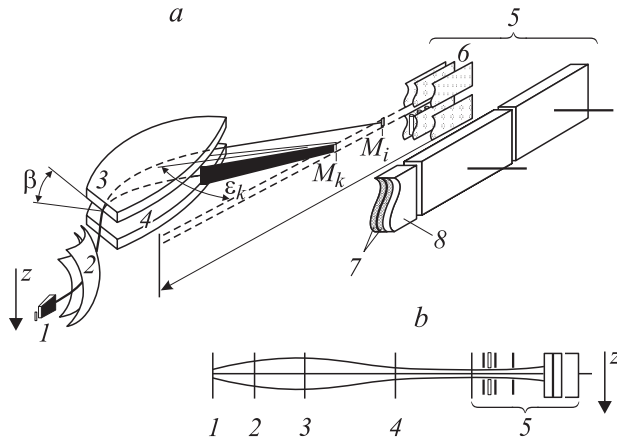


Рис. 1. Схема масс-спектрометра с z -фокусировкой: a — общий вид схемы, b — сечение пучка ионов в z -направлении; 1 — ионный источник; 2 — электростатический конденсатор (средний радиус 60 мм, секторный угол 60°); 3, 4 — магнитная система (угол входа $\beta = 45^\circ$, секторный угол γ от 55 до 90°); 5 — детектор, включающий электростатический фильтр (6) шевронную сборку микроканальных пластин (7) с коллектором (8) (угол входа ε от 30 до 90°).

масс-анализатора. Эта схема обеспечивает фокусировку первого порядка по углу и по энергии в плоскости, перпендикулярной оси z , в широком диапазоне масс ионов. Кроме того, она практически исключает потери частиц, имеющих составляющую скорости в направлении z , что достигается за счет применения сферического электростатического конденсатора, а также за счет выбора угла падения частиц на входную границу магнита. На рис. 1, b показано сечение пучка ионов в z -направлении. Проведенный в настоящей работе расчет схемы позволил выбрать параметры, при которых введение z -фокусировки не приводит к ухудшению ее разрешающей способности. При расчете использовался предложенный в работе [6] алгоритм выбора оптимальной схемы портативного масс-спектрометра с электростатическим цилиндрическим конденсатором и криволинейной выходной границей магнита. Из выражений, описывающих отклонения (δ) ионов от равновесной траектории после прохождения каждой из рассмотренных далее электростатических систем при малом размере источника и равных радиусах равновесных траекторий в этих системах [7], для цилиндрического дефлектора

$$\delta = \alpha \left[(l_c^1 + l_c^2) \cos(\sqrt{2}\varphi_c) + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - \sqrt{2} \cdot l_c^1 \cdot l_c^2 \right) \sin(\sqrt{2}\varphi_c) \right] + \sigma \left(1 - \cos(\sqrt{2}\varphi_c) + \sqrt{2} \cdot l_c^2 \sin(\sqrt{2}\varphi_c) \right),$$

а для сферического дефлектора

$$\delta = \alpha \left[(l_s^1 + l_s^2) \cos \varphi_s + (1 - l_s^1 \cdot l_s^2) \sin \varphi_s \right] + \sigma (1 - \cos \varphi_s + l_s^2 \cdot \varphi_s)$$

получено соотношение, выполнение которого обеспечивает равенство расстояний между областями фокусировки первого порядка по углу и по энергии в указанных системах

$$\frac{\cos(\sqrt{2}\varphi_c) - \sqrt{2} \cdot l_c^1 \sin(\sqrt{2}\varphi_c) - 1}{\sqrt{2} \left(\sqrt{2} \cdot l_c^1 \sin^2(\sqrt{2}\varphi_c) - \frac{1}{2} \sin(\sqrt{8}\varphi_c) \right)} = \frac{\cos \varphi_s - l_s^1 \cdot \sin \varphi_s}{l_s^1 \sin^2 \varphi_s - \frac{1}{2} \sin(2\varphi_s)}, \quad (1)$$

где: l^1 — отношение расстояния между ионным источником и входной границей дефлектора к среднему радиусу дефлектора, l^2 — отношение расстояния от выходной границы дефлектора до области фокусировки к среднему радиусу дефлектора, φ — секторный угол дефлектора, α — относительный разброс по углу, σ — относительный разброс по энергии.

Выбранные из соотношения (1) параметры позволяют сохранить разрешающую способность масс-спектрографа при переходе от одного типа электростатического дефлектора к другому.

Анализатор, представленный на рис. 1, формирует на своем выходе поток ионов с малой составляющей скорости в z -направлении, что позволяет применить в качестве регистрирующего устройства оригинальный линейный сегментный детектор.

Описание, устройство и назначение многоканального линейного сегментного детектора

Детектор состоит из электростатического фильтра, шевронной сборки микроканальных пластин (МКП) и коллектора. Весь спектр масс исследуемых ионов в процессе анализа отображается в фокальной плоскости масс-спектрографа одновременно. Отбор ионов определенной массы, проходящих через МКП, осуществляется с помощью электростатического фильтра (рис. 1). Фильтр имеет малую протяженность в направлении распространения частиц и может рассматриваться как составляющая детектора, сосредоточенная в фокальной плоскости диннофокусной масс-спектрометрической системы. Регистрирующая часть детектора разделена на сегменты (рис. 1), каждый из которых содержит свой датчик, состоящий из шевронной сборки МКП и коллектора. Сегмент охватывает часть общего диапазона масс прибора. В пределах каждого поддиапазона детекторы работают независимо и одновременно, причем сканирование поддиапазонов масс проводится в произвольном порядке за счет подачи рассеивающих потенциалов на электроды электростатического фильтра. Выбранный режим поддерживается программным обеспечением, которое контролирует величины потенциалов, обеспечивающих селективное прохождение ионов или групп ионов

через фокальную плоскость масс-спектрометра к детектору. Такой режим легко реализуется благодаря значительной дисперсии, обеспечиваемой масс-анализатором в области тяжелых масс ионов. Возможность или запрет прохождения ионов на детектор определяется присутствием или отсутствием потенциала на соответствующем электроде электростатического фильтра. Плотность расположения таких электродов в фокальной плоскости должна превышать плотность пиков в спектре масс с целью поддержания разрешающей способности инструмента.

Ионно-оптическая схема линейного сегментного детектора. Описание ее работы

На рис. 2 представлена схема сегмента электростатического фильтра. При подаче отрицательного потенциала на цилиндрические электроды верхнего ряда фильтра и нулевого потенциала на электроды его нижнего ряда ионы, входящие в электростатический фильтр системы регистрации в направлении x и отклоняющиеся в на-

правлении z и y , не выходят за пределы фильтра. При подаче нулевого потенциала на один из электродов (или на их группу) верхнего ряда вблизи этого электрода образуется область слабого рассеяния, что обеспечивает избирательное пространственное пропускание ионов на МКП. Т.е. за счет управления потенциалами на электродах фильтра осуществляется выбор участка масс-спектра, на котором ионы достигают МКП. Такой подход позволяет обеспечить высокую скорость измерения, с одной стороны, благодаря малой величине управляющего потенциала, а с другой стороны, за счет того, что экспонирование части спектра проводится независимо в пределах каждого поддиапазона для полной ширины измеряемого ионного пика или группы пиков.

Каждый сегмент детектора имеет свой датчик, который за выбранный интервал времени регистрирует только один ионный пик или группу пиков в пределах выбранного поддиапазона масс ионов. Электростатический фильтр оказывает небольшое воздействие на проходящие к шевронной сборке МКП ионы, рассеивая их в плоскости xu (рис. 2, a). Учитывая, что чувствительный элемент (МКП) находится на расстоянии от фокальной плоскости, система позволяет обеспечить динамический диапазон детектора до $\sim 10^7$ ионов в секунду, что на два порядка превосходит возможности МКП при работе в составе традиционного координатно-чувствительного детектора.

Результаты численного и экспериментального моделирования схемы масс-спектрографа

По результатам численного моделирования выбраны параметры электростатической и магнитной линз портативного масс-спектрографа. Электростатический сферический конденсатор: средний радиус 60 мм, секторный угол 60° . Магнитная система: угол входа ионов $\beta = 45^\circ$, секторные углы γ от 55 до 90° , радиус выходной границы магнитной линзы 130 мм, размеры полюсников магнита определяются радиусами траекторий ионов 14–100 мм. Масс-спектрограф с такими параметрами обеспечивает за счет введения z -фокусировки чувствительность в ~ 10 раз выше, чем у сканирующего масс-спектрометра, описанного в работе [6], при сохранении его габаритов (150 × 250 × 400 мм).

Разработанный и созданный в соответствии с проведенным расчетом макет масс-анализа прошел экспериментальную проверку. Эксперимент проводился без линейного сегментного детектора, а для определения характеристик макета в различных диапазонах спектра масс ионов использовался режим последовательного сканирования: изменение ускоряющего напряжения в источнике ионов и одновременного пропорционального изменения напряжений на обкладках сферического конденсатора. На рис. 3 представлен спектр ортоксилла, полученный с помощью канального детектора (ВЭУ-6),

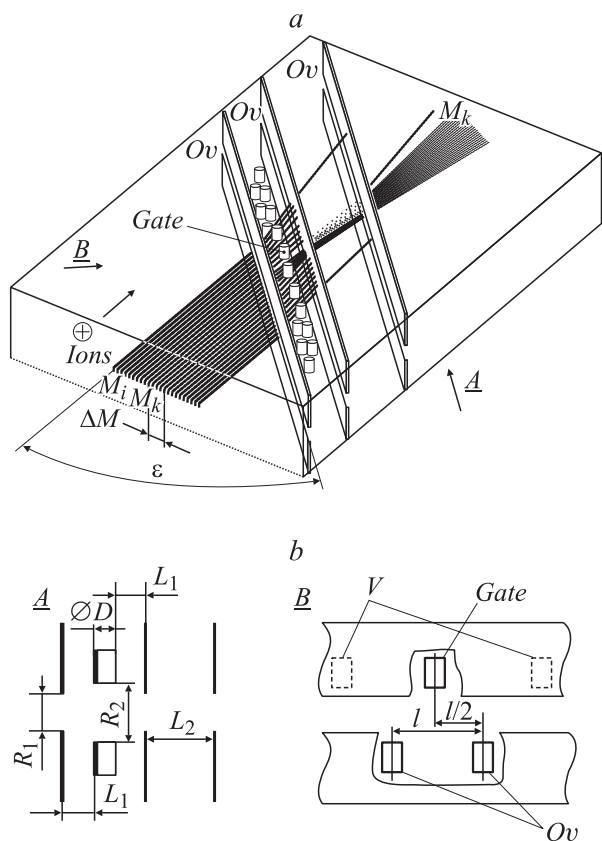


Рис. 2. Модель сегмента электростатического фильтра: a — общий вид схемы и траектории ионов (SIMION 7), b — конструкция, вид A и B . Нижний ряд цилиндрических электродов и электрод „gate“ находятся под нулевым потенциалом, верхний, кроме электрода „gate“ — под потенциалом V , зависящим от энергии ионов E и угла их падения на детектор.

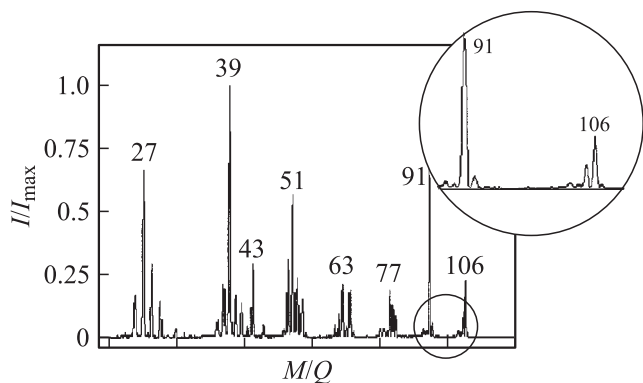


Рис. 3. Масс-спектр ортоксилотола получен с помощью макета масс-спектрографа со сферическим электростатическим конденсатором и секторным магнитом с криволинейной выходной границей в режиме сканирования.

помещенного за коллиматором 0.4 mm. Коллиматор в свою очередь расположен на пересечении плоскости фокусов масс-анализатора и траекторий ионов, прошедших по максимальному радиусу в магнитном поле. Именно в этой области (области спектра тяжелых ионов) требуется обеспечивать наибольшую разрешающую способность масс-анализатора. Из рисунка видно, что разрешение макета масс-спектрометра составляет ~ 130 на 5% и близко к расчетному. Макет позволяет проводить измерения в диапазоне масс от 4 до 200*u*. Однако без многоканального детектора скорость измерения полного спектра в макете такая же, как в приборах сканирующего типа, и составляет ~ 1 min.

Моделирование работы детектора

При проведении численного моделирования и выборе параметров электростатического фильтра использовалась программа SIMION 7. Функции пропускания системы приведены на рис. 4. Здесь представлены отклики системы в отсутствие углового разброса поступающих на вход фильтра ионов при условии их равномерного распределения в пространстве. Пренебрежение угловым разбросом ионов оправдано тем, что расстояние от магнита до фильтра много больше, чем путь пролета ионов в поле фильтра. Расчет отклика проводился при разных углах падения частиц на входное окно детектора и разном количестве электродов (от одного до трех), формирующих окно в потенциальном барьере многоканальной отклоняющей системы, так как направления движения ионов и требуемое разрешение на разных участках спектра различаются.

Результаты расчета показывают, что электрический фильтр, оснащенный системой электродов, параметры и расположение которых определены для каждого поддиапазона, позволяет обеспечить регулируемое пространственное разделение ионов различных масс и эффективный сбор ионов на выходе масс-анализатора.

Обсуждение результатов

Ионно-оптическая схема, предложенная в настоящей работе, позволила, с одной стороны, на порядок увеличить чувствительность масс-спектрографа, а с другой стороны, совместить с многоканальным сегментным детектором, обеспечивающим более эффективный режим измерения. В рассматриваемом масс-спектрографе селективное сканирование в пределах каждого из поддиапазонов детектора производится независимо подачей управляющих потенциалов на электроды фильтра. Время экспозиции детектора на каждом ионном пике зависит от интенсивности пика (чем больше интенсивность,

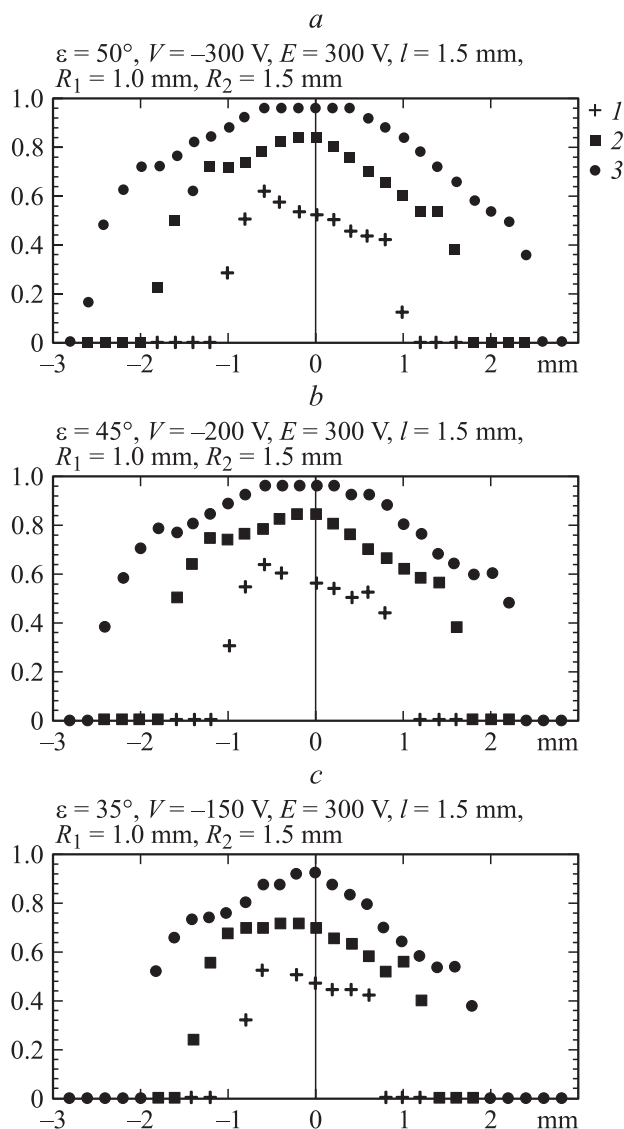


Рис. 4. Отклик многоканальной системы, нормированный на количество частиц, попадающих на ее входное окно, в виде равномерно распределенного в пространстве потока ионов одного направления при углах падения: 50 (a), 45 (b) и 35° (c) и при одном (1), двух (2) или трех (3) электродах, формирующих окно в потенциальном барьере многоканальной отклоняющей системы.

тем меньше время). В результате измерение интенсивности потока ионов может проводиться через измерение интервала времени, за которое сигнал достигает заранее установленной величины. Такой режим позволяет задать индивидуальное время экспозиции, зависящее от концентрации содержащегося в образце компонента.

Экспрессность анализа в предлагаемом режиме измерения мало уступает экспрессности в режиме с прямым измерением ионных спектров с помощью КЧД, поскольку общая продолжительность измерения определяется продолжительностью измерения компонентов малых концентраций. В то же время предлагаемый режим имеет существенные преимущества в величине динамического диапазона детектирующей системы. Кроме того, в отличие от схемы Маттауха–Герцога, практически единственной применяемой совместно с КЧД, рассматриваемая в работе схема позволяет располагать сборку МКП на удалении от магнитного поля масс-анализатора.

По сравнению с режимом развертывания спектра масс-сепарирующими полями масс-анализатора, такой режим измерения позволяет увеличить экспрессность анализа в десятки раз.

Заключение

В настоящей работе рассмотрена ионно-оптическая схема масс-спектрографа со сферическим электростатическим конденсатором, наклонной входной и криволинейной выходной границами магнитной линзы, позволяющая существенно повысить чувствительность прибора. Для проведения быстрых параллельно-последовательных измерений сложных химических соединений разработан оригинальный многоканальный линейный сегментный детектор.

Высокая чувствительность прибора, его быстродействие и возможность одновременного измерения компонентов в широком диапазоне масс при значительном динамическом диапазоне детектирующей системы дают ему преимущества по сравнению не только со статическими, но и динамическими масс-спектрометрами. Указанные преимущества позволяют применять портативный масс-спектрометр для решения широкого круга научных и технологических задач, связанных как с необходимостью проведения быстрого измерения, так и при длительных мониторинговых наблюдениях за составом газов и летучих веществ в космических исследованиях, экологии, медицине, геофизике, сейсмологии и других областях.

Список литературы

- [1] *Badman E.R., Cooks R.G.* // *J. Mass Spectrometry*. 2000. Vol. 35. P. 659.
- [2] *Nier A.O.* // *Intern. J. Mass Spectr. and Ion Proc.* 1985. Vol. 66. P. 55.

- [3] *Hoffman J.H.* et al. // *IEEE Trans. on Geoscience and Remote sensing*. 1980. Vol. GE=18. N 1.
- [4] *Kogan V.T.* et al. // *FACT*. 1997. Vol. 1 (6). P. 331.
- [5] *Sinha M.P.* et al. // *Int. J. Mass Spectr.* 1998. Vol. 176. P. 99.
- [6] *Kogan V.T.* et al. // *Tech. Phys.* 2001. Vol. 46 (4). P. 492.
- [7] *Афанасьев В.П., Явор С.Я.* Электростатические энергоанализаторы для пучков заряженных частиц. М.: Наука, 1978. 223 с.