

Времяпролетный линейный масс-рефлектор с различными интерфейсами

© Н.Н. Аруев, П.А. Романов, Р.В. Тюкальцев, И.Л. Федичкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: aruev.mass@mail.ioffe.ru, romanovpa227@gmail.com

Поступило в Редакцию 23 августа 2023 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2023 г.

Принято к публикации 23 октября 2023 г.

Безмагнитные времяпролетные масс-спектрометры (ВПМС) широко применяются в разных областях науки и промышленности благодаря простоте, надежности, дешевизне и уникальным аналитическим характеристикам, таким как быстрдействие, неограниченный диапазон масс, возможность получения обзорного спектра за один цикл измерений, достаточно высокие разрешающая способность и чувствительность, возможность работы в синхронном режиме детектирования, выбирая различные участки масс-спектра. Рассмотрены времяпролетные приборы без отражателя, масс-спектрометры с V-образной траекторией движения ионов, линейные масс-рефлекторы. Все эти приборы объединяет тот факт, что в них использовался ионный источник типа Нира с ионизацией летучих газовых молекул электронным ударом. С одной стороны, это сильно ограничивает сферу применения ВПМС, так как исключает их применение в биологии, фармацевтике, протеомике и т.д., а с другой — позволяет применять разные интерфейсы для введения в масс-спектрометр разнообразных природных и техногенных образцов в твердом, жидком и газообразном состояниях и разрабатывать новые методы исследований. Целью настоящей работы является расширение сферы применения линейных масс-рефлекторов и повышение точности измерений у этих приборов.

Ключевые слова: масс-рефлектор, интерфейс для ввода пробы, масс-спектр.

DOI: 10.61011/JTF.2024.01.56915.205-23

Введение

Авторы первого времяпролетного безмагнитного масс-спектрометра [1] назвали свой прибор велоситрон, что, вероятно, означает измеритель скорости ионов. Идея его чрезвычайно проста. Если в одном конце трубы с высоким вакуумом поместить ионный источник и придать всем образовавшимся в нем ионам, например, положительный импульс, то они полетят в бесполовом пространстве с разными скоростями: скорости легких ионов будут больше скоростей тяжелых. И если в другом конце трубы поместить детектор ионов, то он будет регистрировать сначала легкие, а затем все более тяжелые ионы. Таким образом, осуществляется разделение ионов по скоростям или по времени пролета. Время пролета T ионами с массой M и зарядом e расстояния от источника до детектора L определяется выражением

$$T = L\sqrt{\frac{M}{2eU_0}}, \quad (1)$$

где U_0 — разность потенциалов, ускоряющая ионы. Тогда разрешающая способность масс-спектрометра по основанию массового пика определяется

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{T}{2\Delta t}, \quad (2)$$

где T — время пролета ионов массы M от источника до детектора, а Δt — длительность пакета ионов с одним

отношением массы к заряду M/q на входной плоскости детектора или разброс времени прилета ионов одной массы на детектор.

При конструировании времяпролетных масс-спектрометров (ВПМС) с сетками обычно используется абберационная модель, описывающая уширение массового пика

$$\Delta t = \sum \Delta t_i + \sqrt{\sum (\Delta t_k)^2}, \quad (3)$$

где Δt_i — среднее значение времени пролета одиночного иона от источника до детектора и Δt_k — разброс времени прилета ионов на детектор, вызванный различными абберационными факторами. Для любого ВПМС с сетками типичны следующие абберации:

1) Δt_{tat} — уширение пакета ионов, связанное с неустранимостью времени разворота ионов (turn around time) во время действия положительного прямоугольного импульса (обычно называемым выгалькивающим импульсом), который подается на первый электрод, ограничивающий зону ионизации источника ионов. Эта абберация связана с передачей кинетической энергии от электрона молекуле в момент электронного удара, а также с начальными тепловыми скоростями молекул, которые могут быть направлены в сторону, противоположную направлению силовых линий электрического поля;

2) Δt_v — уширение пакета ионов, вызванное разбросом ионов по начальным скоростям в процессе

ионизации, связанное с распределением молекул в пространстве внутри зоны ионизации, ограниченной двумя сеточными электродами;

3) $\Delta t_{\Delta x}$ — уширение пакета ионов, связанное с конечными размерами области ионизации в направлении выталкивания ионов;

4) Δt_d — уширение пакета ионов, обусловленное конечным временем отклика детектирующего устройства на приход одного иона;

5) Δt_{MCP} — уширение пакета ионов, вызванное глубиной входа микроканальной пластины детектора;

6) Δt_{grid} — уширение пакета ионов, обусловленное рассеянием ионов на микронеоднородностях сеточных полей. Абберации 1–3 обычно самые большие по величине.

Из принципа действия ВПМС и формул (1) и (2) можно сделать ряд важных выводов. Так как ионы разных масс от самых легких до самых тяжелых выталкиваются из источника одновременно, то массовый диапазон прибора неограничен и определяется только возможностями системы детектирования. Прибор обладает высоким быстродействием, так как весь массовый спектр регистрируется по мере прилета ионов разных масс на детектор после одного выталкивающего импульса. Разрешающая способность прибора прямо пропорциональна времени пролета или длине траектории пролета ионов, т. е. практически длине вакуумной камеры. Разрешающая способность времяпролетных приборов зависит от массы измеряемых ионов — на легких массах разрешающая способность низкая, а на тяжелых ионах — высокая, что позволяет исследовать огромные биологические молекулы. Зависимость разрешающей способности от амплитуды выталкивающего импульса, на наш взгляд, неоднозначна, поскольку длина траектории и скорости ионов зависят от рассеяния ионных пакетов на сетках, на атомах и молекулах остаточных газов, от влияния поверхностных зарядов на стенках вакуумной камеры и т. д.

Первый советский ВПМС [2], был известен тем, что его вакуумная камера и все внутренние устройства были изготовлены из стекла и практически не содержали металлов, кроме электрических молибденовых вводов, вольфрамового катода и сеток, на которые подавались необходимые потенциалы. В более поздних работах [3,4] было отмечено и экспериментально подтверждено, что ВПМС может работать в таком режиме, когда на детектор допускаются только определенные пакеты ионов, т. е. осуществляется избирательная регистрация ионов. В дальнейшем такой режим получил название режим синхронного детектирования. Основным недостатком ВПМС является низкая разрешающая способность.

1. Масс-рефлектор

Впервые идея применения отражателя ионов во ВПМС для увеличения его разрешающей способности

была опубликована в работе [5], но в действительности она не была реализована и практически неизвестна. Примерно через 10 лет после этого Б.А. Мамырин зарегистрировал авторское свидетельство [6], которое поначалу также прошло незамеченным. Публикация о новом принципе фокусировки ионных пакетов во ВПМС [7] тоже не вызвала большого интереса в научных кругах. И только статья о новом реально действующем безмагнитном ВПМС с высоким разрешением, названном авторами масс-рефлектором [8], вызвала широкий интерес как у ученых, так и у приборостроителей.

Многие фирмы мира стали выпускать масс-рефлекторы, которые начали широко применяться в различных научных исследованиях, в разных отраслях промышленности для изучения кинетики и контроля быстро протекающих процессов. Работе таких приборов посвящено великое множество статей, обзоров, монографий, и мы не будем даже пытаться перечислять для чего и почему применяются именно масс-рефлекторы, а просто скажем, что им присущи все вышеназванные особенности и достоинства ВПМС и плюс значительно более высокая разрешающая способность. Здесь, очевидно, следует сказать, что первые масс-рефлекторы имели V-образную траекторию движения ионов, и это сразу же определяло некоторые параметры и особенности работы приборов.

Во-первых, применение отражателя в ВПМС практически в два раза повышает разрешающую способность прибора за счет увеличения траектории движения и времени пролета ионов при одних и тех же размерах вакуумной камеры. При этом подразумевается, что отражатель состоит из трех параллельных электродов, которые образуют два плоских зазора. Причем первые два электрода являются сетками, а третий электрод может быть как сеточным, так и сплошной металлической пластиной, находящейся под потенциалом, превышающим амплитуду выталкивающего импульса в ионном источнике. В первом замедляющем зазоре ионы тормозятся, а во втором отражающем зазоре скорость ионов падает до нуля, они изменяют направление движения, ускоряются в обоих зазорах, попадают в бесполевого пространство дрейфа, где происходит дальнейшее разделение пакетов по времени пролета, и достигают детектора. Во-вторых, оказалось, что в отражателе происходит компенсация времени пролета ионов с одним значением M/q , т. е. в пакете, состоящем из одного сорта ионов. Ионы, получившие в источнике большую энергию, пройдут в отражающем зазоре на большую глубину, чем ионы со средней энергией, затормозятся до нулевой скорости, изменят направление движения на противоположное, выйдут из отражателя и затратят на это большее время, а ионы с меньшей энергией затратят на прохождение двух зазоров отражателя меньшее время, чем ионы со средней энергией. Таким образом, происходит компенсация времен пролета ионов. Как следует из [8], при начальных разбросах энергии ионов в несколько процентов от средней энергии относительное изменение

времени пролета получается порядка 10^{-4} . Это означает, что длительность ионных пакетов Δt , с одним значением M/q , становится малой и разрешающая способность увеличивается. Более подробно причины увеличения длительности ионных пакетов (временные aberrации), представленные выше (6 пунктов), описаны в работах [9,10] и здесь мы не будем обсуждать их детально, так как это не является темой настоящей работы. Однако скажем, что компенсация энергетического разброса ионов, происходящая в двух зазорах отражателя, касается только aberrации Δt_v — т.е. уширения пакета ионов, вызванного разбросом ионов по начальным скоростям в процессе ионизации. На остальные 5 aberrаций отражатель не влияет.

Напомним, что длина вакуумной камеры масс-рефлектрона [8] составляла 1000 мм, а диаметр трубы был 160 мм. Обратим внимание также на то, что большой диаметр вакуумной камеры масс-рефлектрона с V-образной траекторией движения ионов дал возможность разместить внутри прибора магнитную систему фокусировки электронного пучка, состоящую из двух ферритовых полюсных наконечников диаметром 30 мм и толщиной 10 мм, а также железного ядра сечением 1 см^2 , которые обеспечили магнитное поле порядка 200 Ое [11]. Ионный источник с магнитной фокусировкой электронного пучка расширяет возможности масс-рефлектрона, так как, во-первых, увеличивает разрешающую способность и чувствительность прибора, а, во-вторых, позволяет работать при низких энергиях ионизирующих электронов, близких к потенциалам ионизации исследуемых веществ. В результате этого ВПМС [8] с ионным источником, в котором осуществляется магнитная фокусировка электронного пучка, обладает разрешающей способностью на полувысоте массовых пиков в области масс 500 а.е.м. порядка 4000–5000. Еще одним элементом, который был введен внутрь масс-анализатора, стал электрический нагреватель, расположенный в непосредственной близости от ионного источника. В нагреватель помещается кварцевый тигель с внутренним объемом примерно 5 мм^3 , в котором находится исследуемый образец. Тигель с образцом могли нагреваться до 900°C , при этом температура контролировалась термопарой.

Благодаря высоким аналитическим характеристикам масс-рефлектрона, включающего ионный источник с магнитной фокусировкой электронного пучка и внутренний нагревательный элемент для выделения летучих фракций из исследуемых образцов, были выполнены работы по изучению процессов образования металлофуллеренов [12], по анализу фуллеренов, обогащенных изотопом ^{13}C [13] и обнаружению микроколичеств золота в природных образцах и химических соединениях [14].

Несмотря на достигнутые успехи, дальнейшее развитие событий показало, что масс-рефлектрону с V-образной траекторией движения ионов свойственны некоторые недостатки: трудность фокусировки ионного пучка по углам вылета ионов из источника, большой размер масс-анализатора и всего прибора в целом, и

кроме того появился ряд задач, которые требовали малогабаритного, портативного инструмента.

2. Линейный масс-рефлектрон

В результате исследований была предложена новая схема ионно-оптической системы масс-рефлектрона, так называемый линейный масс-рефлектрон [15]. В нем ионы движутся по траекториям, которые параллельны оси камеры масс-анализатора. Ионный источник располагается практически в середине масс-анализатора. Ионы, образовавшиеся в зоне ионизации источника, выталкиваются из нее прямоугольным импульсом, ускоряются в первом ускоряющем зазоре, попадают в бесполовое пространство дрейфа и далее в двухзазорный отражатель. После смены направления движения в отражающем зазоре рефлектора ионы снова ускоряются, пролетают в обратном направлении через ионный источник, второе пространство дрейфа и попадают в детектор, включающий в себя микроканальную пластину (МКП) или сборку из двух МКП, где сигнал усиливается. Также как в простом ВПМС (рис. 1, а) и масс-рефлектроне с V-образной траекторией движения ионов (рис. 1, б), в линейном масс-спектрометре (рис. 2) разрешающая способность инструмента определяется формулой (2) и сохраняются все достоинства и преимущества, присущие ВПМС.

Высокие аналитические характеристики линейных ВПМС, их быстродействие, неограниченный массовый диапазон, а также достаточно малые габариты и масса приборов сделали их незаменимыми при изучении быст-

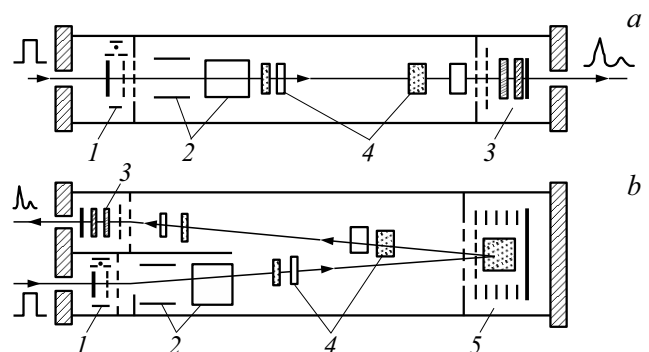


Рис. 1. ВПМС обычной схемы (а) и схемы масс-рефлектрона (б): 1 — ионный источник, 2 — отклоняющие пластины, 3 — детектор ионов, 4 — пакеты ионов, 5 — отражатель ионов.

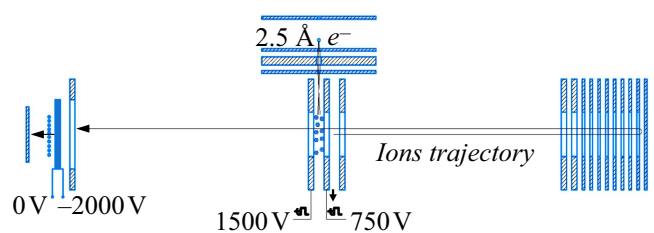


Рис. 2. Схема линейного ВПМС.

ропротекающих химических, физических, металлургических, биологических и других процессов, имеющих место в природе, промышленности, науке.

Поскольку масс-спектрометры изначально были предназначены и использовались для исследований летучих веществ, то и мы начнем с интерфейса, предназначенного для напуска газовых проб. На съемном фланце снаружи крепится пьезоэлектрический нагреватель, в который напускается исследуемая проба, а внутрь камеры масс-анализатора от фланца закреплен металлический капилляр, идущий к области ионизации источника, чтобы напускаемая газовая проба без потерь поступала в источник и анализировалась инструментом. В качестве материала для нагревателя и капилляра используется нержавеющая сталь, которая достаточно пассивна с обычными газами. Одним из первых применений линейного масс-рефлектора было использование его для непрерывного контроля и управления конвертерными процессами в черной и цветной металлургии на основе масс-спектрометрического анализа газов, выходящих из конвертера, и нахождение связи между составом отходящих газов и содержанием углерода в расплаве железа, т. е. определение марки выплавляемой стали [16].

В следующей работе был исследован процесс электроннолучевого доокисления диоксида серы, получающегося, например, при выплавке меди в присутствии аммиака и паров воды в серноокислый аммоний, который является ценным азотным удобрением [17]. Малые габариты и вес, а также достаточно высокая разрешающая способность и чувствительность линейного масс-рефлектора позволяют использовать его непосредственно на больших физических установках для исследования, например, циклотроне ФТИ им. А.Ф. Иоффе в различных частях его вакуумной системы, установить вклад различных компонент в остаточный вакуум и разработать пути модернизации вакуумной системы циклотрона [18].

Здесь, вероятно, надо напомнить еще об одном уникальном свойстве ВПСМ, о котором говорилось ранее, что только эти приборы дают возможность работать в синхронном режиме детектирования отдельных массовых пиков [3]. Это дает возможность надежно анализировать химический и изотопный составы газовых смесей, например, водородно-гелиевой смеси, содержащей радиоактивный тритий. Такая работа была выполнена [19] и было показано, что наличие в газовой пробе трития не сказывается на точности измерения других компонент газовой смеси. На наш взгляд, только эти приборы могут обеспечить надежный анализ топливных газовых смесей для термоядерных реакторов.

3. Интерфейсы для ввода проб

Как следует из рис. 2, ионно-оптическая схема и устройство линейного масс-рефлектора таковы, что

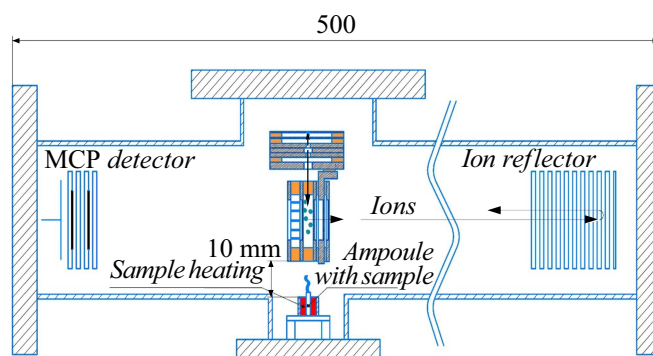


Рис. 3. Схема линейного ВПСМ с установленной системой нагрева пробы.

не позволяют применить магнитную фокусировку электронного пучка, ионизирующего атомы и молекулы исследуемого вещества, так как свободного пространства для размещения магнитных полюсов внутри камеры-анализатора практически нет. Поэтому для расширения сферы применения линейного ВПСМ и расширения его возможностей мы пошли другим путем и стали разрабатывать различные интерфейсы для ввода различных проб в прибор. По аналогии с работами [12,13] мы установили миниатюрный нагревательный элемент внутри прибора для исследования твердых образцов (рис. 3). Внутри этого нагревателя помещается кварцевая пробирка — тигель с внутренним диаметром ≤ 2 мм и высотой ~ 10 – 12 мм, в которой находится твердый образец. Верхний открытый конец тигля находится вблизи от зоны ионизации ионного источника. Тигель нагревается, его температура измеряется с помощью термопары и через каждые 100°C производится регистрация масс-спектра выделяющихся из образца газовых и летучих компонент, т. е. осуществляется химический и изотопный анализ веществ.

Первым исследованным веществом с помощью этого интерфейса были наноалмазы, полученные детонационным способом. Как показало изучение поверхностных свойств наноалмазов, эти свойства очень сильно зависят от способов обработки и состава газовых примесей в наноалмазах. Найденные закономерности позволили повысить качество и выход наноалмазов при различных методах обработки получающегося продукта [19]. В процессе анализа осуществлялся нагрев образцов детонационных наноалмазов от комнатной температуры до 900°C с шагом 100°C и впервые было замечено, что при температурах выше 700°C базовая линия масс-спектра в области малых масс искривляется и на ней образуется горб. Масс-спектр на рис. 4 содержит пики $^1\text{H}^+$ H_2^+ ($m/z = 1$ и 2) amu, пик $^{12}\text{C}^+$ (12 amu), пик с массой 16 amu, вероятно, CH_4^+ и пики массами 28 и 44 amu — окись и двуокись углерода. Пики воды H_2O и гидроксильной группы OH^+ (массы ионов 17 и 18 amu) при таких высоких нагревах достаточно малы. Самые

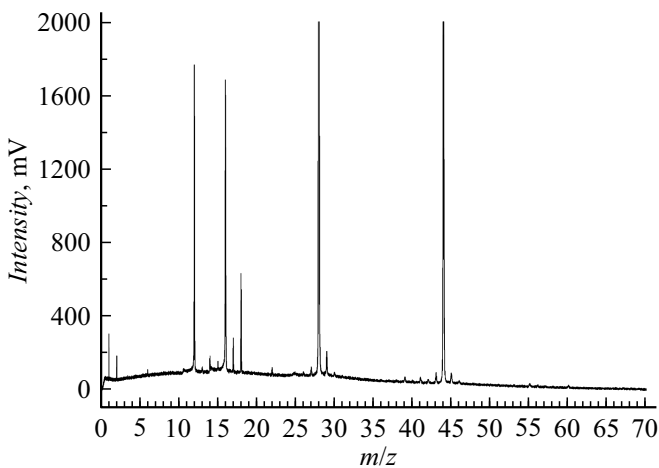


Рис. 4. Образование „горба“ на масс-спектре, полученном при нагреве образца наноалмазов до температуры 800°C.

большие пики в масс-спектре нагреваемых наноалмазов содержат углерод.

Возможно, это искривление базовой линии масс-спектра связано с эмиссией термоэлектронов из вольфрамовой проволоки нагревателя и ионизацией атомов и молекул вне зоны ионизации в источнике, но, по нашему мнению, этот эффект требует дальнейшего тщательного изучения и объяснения.

Именно по этой причине в нашей следующей работе с интерфейсом для твердых образцов мы не нагревали тигель выше 700°C, когда анализировали состав поглощенных газов защитным графитовым слоем, который покрывает всю внутреннюю поверхность вакуумной камеры токамака Глобус-М2, обращенную к плазме [20,21]. В качестве образцов использовался порошок графита, снятый с поверхности защитных плиток острым скальпелем. Этот порошок помещался в кварцевый тигель, нагревался от комнатной температуры до 700°C с шагом 100°C и снимались масс-спектры выделяющихся газов. На основе полученных спектров строились кривые десорбции для большинства газовых компонент. Анализ и изучение кривых десорбции позволили определить, где и как глубоко располагаются эти сорбированные газы и разработать способ очистки графитовых плиток от поглощенных газов.

В работах по исследованию защитных графитовых плиток, стоящих в токамаке, нами был применен еще один интерфейс (рис. 5), который позволил повысить чувствительность и надежно зарегистрировать пики изотопов водорода и гелия в этих плитках. Этот интерфейс содержит специальный реактор, в котором располагается миниатюрный нагреватель с помещаемым в него кварцевым тиглем для образца. Тигель нагревается до высоких температур с шагом ~ 100°C. Напуск выделенного из образца газа в область ионизации масс-рефлектрона производится после достижения определенной температуры по трубке, имеющей U-образный

участок, нижняя часть которого заполнена активированным углем и охлаждается до температуры жидкого азота.

Такое устройство реактора известно и используется, например, в работах по изучению изотопии гелия [22,23]. Оно дает возможность практически полностью сорбировать выделившиеся из образца обычные химически активные газы и увеличить концентрацию в напускаемой газовой пробе содержание изотопов водорода и гелия, и, таким образом, увеличить чувствительность прибора по легким газам. Система напуска с угольным фильтром, охлаждаемым до температуры жидкого азота, работает в режиме накопления пробы, а затем производится напуск газа в зону ионизации с помощью напускного клапана. Проведенные исследования [20] показали, что этот интерфейс позволяет увеличить чувствительность ВПМС по изотопам водорода и гелия примерно в 5 раз. Практически такие же результаты были получены в более ранних работах по исследованию содержания благородных газов в ледяных ядрах из скважины к озеру Восток в Антарктиде [24,25]. В этих работах использовалось несколько методов выделения, накопления и сохранения газовых проб, так как с момента поднятия ледяного ядра из скважины глубиной порядка 3500 м и временем измерения, например, ${}^4\text{He}^+ / {}^{20}\text{Ne}^+$ проходил почти год. Поэтому такие уникальные образцы измерялись в нескольких лабораториях и в разных странах. Поскольку содержание ${}^4\text{He}$ в атмосферном воздухе составляет ~ 5.2 ppm, а неона ~ 18 ppm, то для надежной и более точной регистрации этих компонент мы использовали интерфейс с активированным углем, охлаждаемым до азотной температуры. Однако никаких существенных отличий в содержании изотопов гелия и неона в ледяных ядрах по отношению к обычному содержанию соответствующих изотопов в атмосферном воздухе не было найдено. Но эти измерения изотопов гелия и неона в ледяных пробах и атмосферном воздухе с помощью интерфейса с охлажденным до азотной температуры активированным углем оказались очень интересными. На рис. 6 представлен масс-спектр атмосферного воздуха. Пики молекулярного водорода ($m/z = 2$ amu), атомарного азота ($m/z = 14$ amu), воды ($m/z = 18$ amu), молекулярного азота ($m/z = 28$ amu), кислорода (O_2) и аргона (Ar), вероятно, обусловлены остаточным атмосферным воздухом, сохранившимся в интерфейсе между активированным углем и выходным вентиляем. В масс-спектре четко идентифицируются пики тяжелого изотопа гелия ${}^4\text{He}^+$ ($m/z = 4$ amu), изотопов неона ${}^{20}\text{Ne}^+$ и ${}^{22}\text{Ne}^+$ и, пожалуй, впервые зарегистрированный с помощью ВПМС дважды ионизированный пик ${}^{20}\text{Ne}^{2+}$.

Таким образом, применение этого интерфейса дает возможность проводить своеобразную калибровку чувствительности прибора, используя в качестве эталона атмосферный воздух, в котором содержатся известные малые концентрации изотопов неона и гелия-4, указанные нами ранее. Исходя из содержания изотопов