

10; 12

© 1990 г.

ПРОМЕЖУТОЧНАЯ ОБЛАСТЬ СТАБИЛЬНОСТИ КФМ: ВРЕМЯ СОРТИРОВКИ И РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ

*Н. В. Коненков, Г. А. Могильченко, С. С. Силаков,
Г. И. Шагимуратов*

Теоретически и экспериментально исследуется влияние времени сортировки ионов на разрешающую способность квадрупольного фильтра масс, работающего в промежуточной области стабильности. Получено, что в указанном режиме разрешающая способность на порядок выше, чем в обычном. Обнаружена возможность сепарации ионов с энергетической полосой 10—120 эВ и разрешающей способностью $R \geq 1$ М, что важно для масс-спектрометрии втсричных ионов.

1. Существует бесконечное множество областей (зон) стабильности a , q параметров уравнения Матье, описывающего движение ионов в квадрупольном фильтре масс (КФМ). В этих областях решения уравнения движения конечны при $t \rightarrow \infty$. Вне этих областей уравнения траекторий ионов содержат экспоненциальный множитель, что приводит к неограниченному росту амплитуды колебаний заряженных частиц. В этом случае говорят, что ионы движутся по неустойчивым траекториям [1, 2].

Выделяют следующие области стабильности параметров a , q , которые локализованы вдоль оси q [2]: первая область $0 < q < 0.908$, вторая область $7.51 < q < 7.58$, третья область $21.29 < q < 2131$ и т. д. Для определенности будем называть область, локализованную вблизи параметров $q=3.2$ и $a=3$ [3], промежуточной, поскольку границы этой области определяются через характеристические уравнения первой и второй областей.

Практическое применение нашел режим сепарации ионов по массам только в первой области стабильности [1, 2] вследствие относительной простоты его технической реализации. Недостатком работы в первой области является достижение средней разрешающей способности (обычно ~ 2000), что главным образом обусловлено конечностью времени сортировки ионов в анализаторе. Увеличение времени сортировки предполагает либо увеличение длины анализатора, либо частоты ВЧ генератора или уменьшения энергии анализируемых ионов. Длина электродов ограничена их технологией изготовления и сборки с микронной точностью и, как правило, составляет 300 мм. Практические используемые частоты имеют значения 1—2 МГц и не превышают 6 МГц, поскольку с ростом частоты квадратично снижается диапазон массовых чисел КФМ и растет потребляемая мощность и соответственно габариты. Уменьшение энергии ионов допустимо до определенного предела, ниже которого происходит сильное рассеяние ионов в краевых полях КФМ.

Один из путей повышения разрешающей способности квадрупольных масс-спектрометров является использование режимов сепарации в промежуточной [3], а также второй [4] областях стабильности. Применение третьей области стабильности с относительной полосой пропускания $q/\Delta q \approx 5000$ технически затруднено из-за критичности работы анализатора к внешним магнитным полям [5].

Целью работы является теоретическое и экспериментальное исследование влияния времени сортировки на разрешающую способность КФМ в режиме работы промежуточной области стабильности.

2. Границы промежуточной области стабильности параметров a, q КФМ показаны на рис. 1. Область стабильности представляет собой криволинейный четырехугольник с координатами вершин $R(2.7750, 2.5196)$; $S(2.8153, 2.5212)$; $P(3.2536, 3.1541)$ и $M(3.23408, 3.16429)$. Границы RM и SP соответствуют границам стабильности y -траекторий (т. е. плоскости, в которой расположены вершины противоположных электродов с отрицательными постоянными составляющими составляющими потенциала), а MP и RS — границам x -траекторий.

Характеристические показатели β_x и β_y , определяющие спектральный состав колебаний ионов, изменяются в пределах $1 < \beta_x < 2$ и $0 < \beta_y < 1$. Линии равного значения β_x параллельны границе MP , а β_y — границе SM .

Относительная полоса пропускания КФМ при отсечке ионов на y -границах (RM и SP на рис. 1) приближенно постоянна и составляет $m/\Delta m \approx 34$.

Для практических целей подходит режим сепарации с регулируемой аппаратурно-разрешающей способностью в области вершины M , которая более

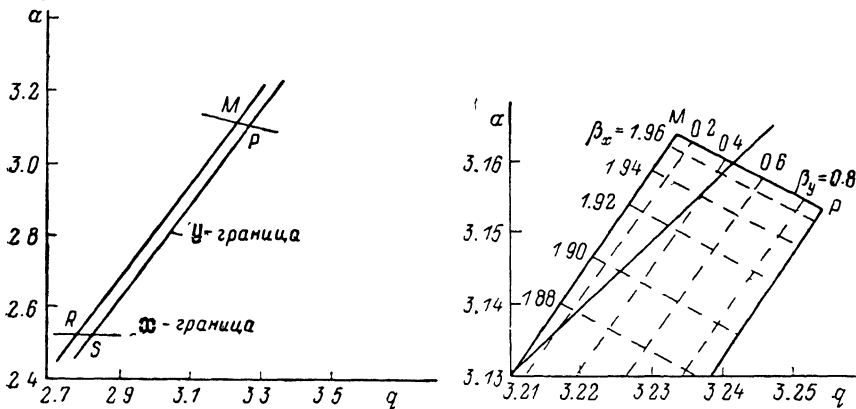


Рис. 1. Промежуточная область стабильности КФМ.

$R - 2.7750, 2.5196$; $S - 2.8153, 2.5212$; $M - 3.23408, 3.16429$; $P - 3.2546, 3.1541$.

Рис. 2. Рабочая область промежуточной зоны стабильности.

$a = 2\lambda q$ — линия сканирования ($\lambda = 0.4895$).

детально представлена на рис. 2. Отношение $\lambda = U/V$ постоянного напряжения U к амплитуде V переменного напряжения на электродах анализатора в этом случае должно удовлетворять соотношению (рис. 2)

$$a_M/2q_M < \lambda \leq a_P/2q_P. \quad (1)$$

Границы $a_y(q)$ и $a_x(q)$ (SM) вблизи вершины M вследствие малых изменений a, q можно аппроксимировать прямыми

$$a_y = -1.4303 + 1.4207q, \quad (2)$$

$$a_x = 4.7703 - 0.4966q. \quad (3)$$

Явный вид уравнений (2) и (3) позволяет получить выражение для разрешающей способности $R = m/\Delta m$ в виде

$$R = \frac{0.170}{\lambda - \lambda_0} = \frac{1.100}{a_M - a_q}, \quad (4)$$

где $\lambda_0 = a_M/2q_M = 0.48921$, a_q — значение параметра a при $q = q_M$, $\lambda = a_q/2q_M$.

3. Реально математические границы a_x и a_y (рис. 2) размыты вследствие конечности времени сортировки ионов. Для удаления ионов,двигающихся по нестабильным траекториям, необходимо определенное время для достижения заданной разрешающей способности, зависящее от начальных условий влета в анализатор. За оценку этого времени в первой области выбирают временной

промежуток, равный $1/4$ периода $1/4$ периода τ наиминизшей гармонике пространственных колебаний иона [2], зависящего от характеристического показателя β . Вблизи вершин M диаграммы стабильности (рис. 2) имеем [6]

$$\tau_x = 2T/(2 - \beta_x), \quad (5)$$

$$\tau_y = 2T/\beta_y, \quad (6)$$

где $T=1/f$ — период ВЧ поля.

Для оценки времени сортировки в режиме сепарации промежуточной области был проведен траекторный анализ ионов с массовыми числами 501, 502, 503 в плоскостях анализатора xz , yz при относительной полосе пропускания КФМ $m/\Delta m=502$ и следующих начальных условиях: фаза влета и поперечные скорости равны нулю, а начальные положения по осям x и y равны $0.001 r_0$. Величины характеристических показателей равны $\beta_x=1.970$, $\beta_y=0.1438$ при $a=3.16201$ и $q=3.23408$. Из полученных данных можно оценить, за какую часть периода τ низкочастотных колебаний ионы, движущиеся с экспоненциально возрастающей амплитудой, приобретут амплитуду колебаний, превышающую величину r_0 .

В xz -плоскости время сортировки при заданной разрешающей способности должно составлять приблизительно $1/4$ периода τ_x и $5/4$ периода τ_y в yz -плоскости.

Обычно [1, 2] время сортировки характеризуют числом n периодов T ВЧ поля пребывания стабильного иона в анализаторе. В соответствии с (5) и (6) числа n_x и n_y равны

$$n_x = 1/(4 - 2\beta_x), \quad n_y = 5/2\beta_y. \quad (7)$$

Для установления связи между величиной R (4) и числом n рассчитывались численно [6] зависимости $\beta_x(a)$ и $\beta_y(a)$ при $q=q_M$ (рис. 2). По полученным данным функции $\beta_x(a)$ и $\beta_y(a)$ аппроксимировались в форме

$$a_M - a = c_x(2 - \beta_x)^2, \quad (8)$$

$$a_M - a = c_y\beta_y^2, \quad (9)$$

где C_x и C_y — константы.

Хорошее приближение (8) имеет место при $c_x \simeq 2$ и несколько хуже выполняется (9) при $c_y \simeq 0.1$. Используя (4), (7)–(9) окончательно находим, что

$$R_x \simeq 2.2n^2, \quad R_y \simeq 1.6n^2, \quad (10), (11)$$

где величины R_x и R_y — характеризуют соответственно размытые границы a_x полосы пропускания КФМ со стороны легких масс ионов и a_y со стороны тяжелых масс ионов.

Для сравнения приведем теоретические значения R_x и R_y для первой области [2]

$$R_x = n^2/5.43, \quad R_y = n^2/2.23. \quad (12)$$

Ориентируясь на минимальные величины R_x (10) и R_y (12) находим, что теоретический выигрыш в разрешающей способности режима сепарации в промежуточной области по сравнению с разрешающей способностью R_1 первой области составляет $R/R_1 \simeq 13$.

4. Результат (10), (11) проверялся экспериментально на макете квадрупольного масс-спектрометра, работающего в режиме сепарации промежуточной области (рис. 2). Радиус поля [1], длина электродов анализатора, диаметр входной диафрагмы и частота ВЧ поля составляли соответственно 0.5, 27.5 см, 3 мм, и 1 МГц.

На рис. 3 показана зависимость предельной разрешающей способности $R_{0.5}$, определенной по 50%-му уровню высот массовых пиков ионов Ag^+ и N_2^+ , от квадрата числа n периодов пребывания иона в анализаторе. При малых значениях n^2 (больших энергиях ионов ~ 100 эВ) зависимость $R_{0.5}(n)$ можно аппроксимировать как $0.7 n^2$. Отклонение зависимости $R_{0.5}(n)$ от квадратичной при $n \geq 30$

мы связываем с недостаточным согласованием эмиттанса источника и акцептанса анализатора, а также несовершенством создания гиперболического распределения потенциала в КФМ.

На рис. 4 показана наблюдаемая форма массового пика ионов с энергией 7 эВ при различных значениях разрешающей способности. Из рис. 3 следует, что при $\lambda < \lambda_p$ происходит сдвиг массового пика по шкале массовых чисел. Наблюдается изрезанность массовых пиков вследствие несовершенства согласования источника ионов с анализатором и плохого качества поля анализатора. Форма массового пика качественно согласуется с результатом [3].

Достигнута разрешающая способность $R_{0,5} = 4200$ на изотопах Xe^+ при энергии ионов 7 эВ в режиме сепарации промежуточной области стабильности. В то же время в тех же экспериментальных условиях в обычном режиме $R_{0,5} = 450$. Это указывает на хорошие потенциальные возможности режима. Из этого

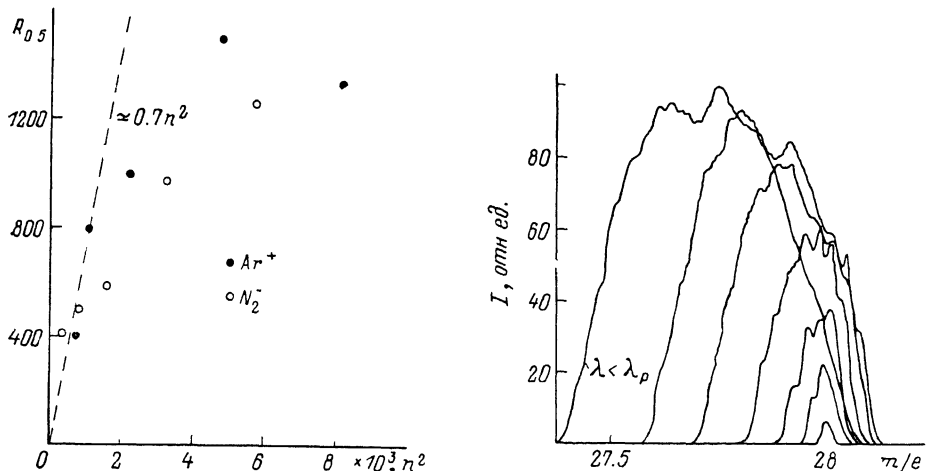


Рис. 3. Зависимость предельной разрешающей способности $R_{0,5}$ от квадрата числа n периодов фильтрации ионов Ar^+ , N_2^+ .

Рис. 4. Форма массового пика ионов N_2^+ при различных значениях разрешающей способности. Энергия ионов 7 эВ.

факта мы делаем вывод о том, что допуски на изготовление и сборку анализатора и требования [1] на питающие напряжения ВЧ генератора могут быть ориентировочно снижены в $q_m/q_0 = 4.6$ раза, где $q_0 = 0.706$ — координата вершины диаграммы стабильности первой области.

5. Основными недостатками исследуемого режима сепарации является необходимость использования более высоких напряжений ВЧ генератора (в 4.6 раза) по сравнению с обычно применяемыми. Этот недостаток может быть частично компенсирован соответствующим уменьшением рабочей частоты ВЧ генератора без больших потерь времени сепарации. При этом высокое качество фильтрации при обычно используемых допусках на формирование поля анализатора позволяет создать масс-спектрометр для анализа элементов таблицы Менделеева с разбросом по энергиям в диапазоне 10—120 эВ (рис. 3) с разрешающей способностью, обеспечивающей идентификацию элементов с точностью до массы нуклона. Это обстоятельство важно в методе ВИМС [7], поскольку возможность сепарации ионов с относительно большим разбросом по энергиям вторичных ионов позволяет увеличить чувствительность анализа за счет увеличения эффективности сбора ионов. По нашим оценкам при анализе металлов [7] чувствительность ВИМС может быть повышена на порядок, что требует экспериментальных исследований.

Список литературы

- [1] Слободенюк Г. И. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 274 с.
- [2] Dawson P. H. Quadrupole Mass-spectrometry and its Applications. Amsterdam, 1976. 274 p.
- [3] Dawson P. H. // J. Vac. Sci. Technol. 1974. Vol. 11. N 6. P. 1151—1153.

- [4] Dawson P. H. // Int. J. Mass Spectr. Ion Process. 1984. Vol. 56. P. 25—39.
- [5] Калашников М. В., Коненков Н. В., Кратенко В. И., Шагимуратов Г. И. // ЖТФ. 1989. Т. 59. Вып. 1. С. 170—172.
- [6] Справочник по специальным функциям / Под ред. М. Абрамовича, И. Стиган. М.: Наука, 1979. С. 532—558.
- [7] Черепин В. Т. Ионный зонд. К.: Наукова думка, 1981. С. 67—74.

Поступило в Редакцию
18 октября 1989 г.
В окончательной редакции
10 января 1990 г.
