

01;10;12

## Ионный источник с электронной ионизацией для портативного масс-спектрометра

© В.Т. Коган, Д.С. Лебедев, Ю.В. Чичагов, И.В. Викторов, И.Т. Аманбаев, С.А. Власов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: viktor.kogan@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2008 г. В окончательной редакции 26 февраля 2009 г.)

Рассмотрен источник ионов с электронной ионизацией, формирующий на своем выходе поток заряженных частиц с поперечным сечением  $\sim 0.1 \times 0.1$  мм, разбросами по углам в пределах  $2^\circ \times 2^\circ$  и относительными разбросами по энергии  $< 0.5\%$  в диапазоне энергий 0.5–3 кэВ. Источник предназначен для систем, в которых фокусировка пучка ионов проводится по двум взаимно перпендикулярным направлениям. Предложенная конструкция позволяет проводить ионизацию пробы локально в объеме ( $\sim 10$  мм<sup>3</sup>), где концентрация исследуемых частиц превышает среднее значение по объему вакуумной камеры масс-спектрометра на 2–3 порядка. Проведено численное моделирование ионно-оптических свойств источника, выбраны оптимальные параметры. Приведены примеры применения источника при масс-спектрометрическом определении солей металлов в водных пробах, а также газов и летучих соединений из проб, находящихся в различных фазовых состояниях.

PACS: 41.75.i, 41.75.Ak, 41.75.Cn, 41.85.p, 41.85.Ar, 41.85.Ct

### Введение

В масс-спектрометрии применяются ионные источники разных типов и конструкций [1,2]. Портативные приборы, предназначенные для внелабораторных непрерывных измерений, чаще оснащаются источниками с электронной ионизацией („электронным ударом“). Это объясняется простотой конструкции таких источников, сравнительно высокой эффективностью и возможностью генерировать ионы непосредственно в вакуумной камере масс-спектрометра при низком давлении, что смягчает требования, предъявляемые к системам откачки.

Среди источников с электронным ударом источник Нира является наиболее эффективным благодаря введению слабого магнитного поля, существенно увеличивающего длину пробега электронов в камере ионизации. Объем камеры ионизации в таких конструкциях составляет  $\sim 1$  см<sup>3</sup>, и прямое введение в нее пробы позволяет повысить соотношение полезного сигнала к фону остаточного газа на порядок. Однако при создании портативных масс-спектрометров предъявляются особо высокие требования к чувствительности приборов и указанным мер по снижению фона оказывается недостаточно. В то же время мощность вакуумных насосов, применяемых в таких приборах, ограничена, а это в свою очередь приводит, с одной стороны, к ограничению потока вводимой пробы, а с другой — к значительной величине фонового сигнала остаточного газа.

Пучок на выходе источника Нира имеет форму ленты. И если один из размеров его сечения мал ( $\sim 0.1$  мм), то другой имеет протяженность порядка сантиметра. Источники с высокой эффективностью образования ионов генерируют пучки именно такой формы, оказывающейся

малоприспособленной для ионно-оптических систем с фокусировкой по двум взаимно перпендикулярным направлениям.

В настоящей работе описана конструкция ионного источника, позволяющая в значительной степени решить отмеченные выше проблемы.

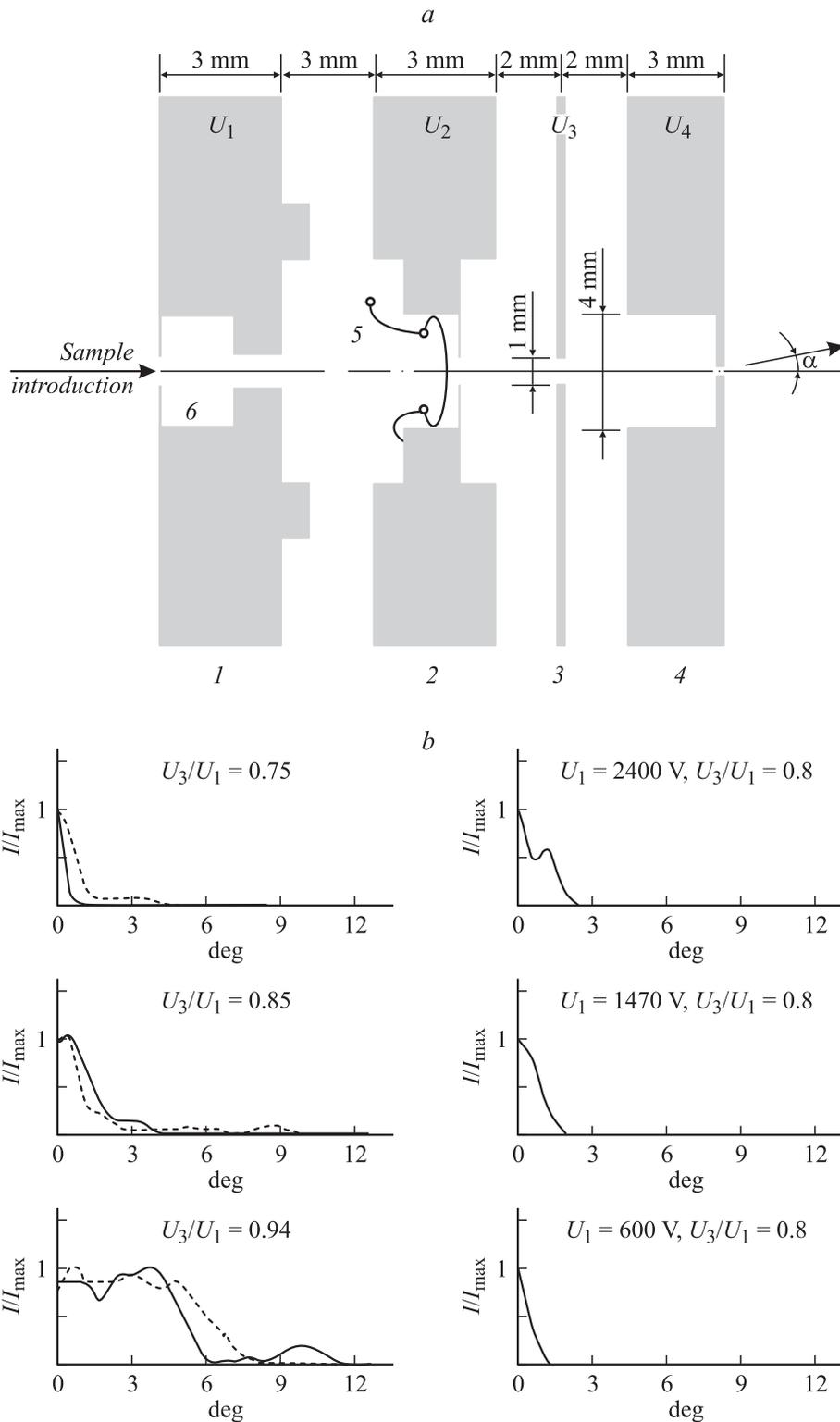
### Ионно-оптическая схема

#### Описание. Численное моделирование

Схема источника ионов представлена на рис. 1. *а*. Она включает осесимметричные фокусирующие электроды 1–4 и эмиссионную нить 5. Камера ионизации 6 находится внутри электрода 1. Ее объем отделен от электрода 2 окном диаметром 1–1.5 мм, через которое одновременно вводится поток электронов от эмиссионной нити и выводится поток образованных в источнике ионов. Такое решение, с одной стороны, позволяет поддерживать в камере ионизации концентрацию паров и газов исследуемой пробы существенно выше, чем в зазорах между электродами, а с другой стороны, при определении состава твердых экстрактов упрощает подачу сменяемых проб в источник.

Поток электронов, эмитируемый нагретой кольцевой нитью (5), под действием электрического поля источника направляется в камеру ионизации, где образует ионы исследуемых соединений. Далее электроды формируют пучок ионов с малым разбросом по углу и энергии, расходящийся из компактной области.

Численное моделирование траекторий ионов в источнике проводилось с помощью программы SIMION 7. Геометрические размеры электродов и расстояния между ними, а также значения подаваемых на них потенци-



**Рис. 1.** Источник ионов: *a* — ионно-оптическая схема, *b* — распределение ионов по углу  $\alpha$  на выходе источника: сплошная кривая — расчет, пунктир — эксперимент при  $U_1 - U_2 = 80$  V.

алов выбраны такими (рис. 1, *a*), чтобы обеспечить на выходе источника минимальные разбросы ионов во взаимно перпендикулярных направлениях по углу ( $< \pm 2^\circ$ ) и по координате ( $\sim 0.1 \times 0.1$  mm — поперечный размер

пучка ионов в плоскости выходного окна источника) при формировании пучка ионов с разными энергиями. На рис. 1, *b* представлены результаты численного расчета.

## Вакуумный тракт

### Описание. Оценка распределения давлений

Схема вакуумного тракта, по которому проходит поток пробы, вводимой в прибор, представлена на рис. 2. Образование ионов происходит преимущественно в области ионизации источника  $I$ , что достигается за счет:

- неравномерного распределения концентрации молекул пробы на пути электронного пучка,
- нарастания энергии электронов от кольцевой нити к объему  $I$ .

Существенное превышение парциального давления или концентрации молекул пробы в области ионизации, по сравнению с давлением в камере масс-анализатора, при анализе твердых веществ, являющихся нелетучими в нормальных условиях, и паров летучих веществ, объясняется разными причинами.

В первом случае пары пробы, слетающие с экстрактора, ограничивающего область ионизации и прогреваемого до температуры, необходимой для термодесорбции исследуемых соединений (до  $1500^\circ\text{C}$ ), становятся летучими только на пути до первого конструктивного элемента, имеющего существенно меньшую температуру. В результате прогрева экстрактора существенный рост парциального давления вещества пробы происходит только вблизи десорбируемой поверхности. Величина этого давления зависит от общего количества экстрагированной пробы, температуры экстрактора и давления паров пробы при этой температуре.

Во второй случае за счет введения летучих веществ непосредственно в область ионизации достигается увеличение парциального давления пробы в этом объеме по сравнению с давлением в вакуумной камере масс-анализатора. Оценить отношение значений давления можно с помощью эквивалентной схемы вакуумного тракта масс-спектрометра, по которому проходит поток пробы от системы ввода до высоковакуумного насоса, как это показано на рис. 2.

Из условия непрерывности, при стационарном процессе перетекания, поток пробы  $J$  через поперечное сечение приведенного на схеме тракта одинаков в любом его месте. Таким образом, в объем ионизации  $I$  поступает поток  $J$  из системы ввода. Из объема  $I$  выходит тот же

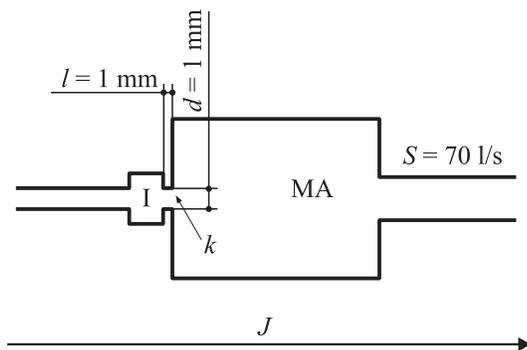


Рис. 2. Схема вакуумного тракта масс-спектрометра.

поток  $J = (P_I - P_{MA})k$ , где  $P_I$  — парциальное давление газа или паров в объеме ионизации,  $P_{MA}$  — парциальное давление газа или паров в камере масс-анализатора,  $k$  — проводимость канала, соединяющего объем ионизации и камеру масс-анализатора. Величина  $k$  может быть определена из выражения для расчета проводимости канала цилиндрической формы для воздуха при молекулярном режиме перетекания [3], который реализуется при размерах области ионизации  $d_1 = 3 \text{ mm}$ ,  $l_1 = 2 \text{ mm}$ :  $1/k(l/s) = 0.0825 \cdot l(\text{cm})/d^3(\text{cm}^3) + 0.11/d^2(\text{cm}^2)$ . Подставив в это выражение указанные на рис. 2 значения, получим  $k = 5 \cdot 10^{-2}(l/s)$ .

В то же время выходящий из масс-анализатора поток газа определяется скоростью откачки  $S$  высоковакуумного насоса (в работе использован турбомолекулярный насос АТН+ со скоростью откачки воздуха  $\sim 70 \text{ l/s}$ , ALCATEL) и давлением газа в масс-анализаторе  $P_{MA}$ :  $J = P_{MA}S = (P_I - P_{MA})k$ , т.е.  $(P_I - P_{MA})/P_{MA} = S/k$ . Подставив значения  $S$  и  $k$ , получим, что при напуске в прибор воздушной смеси ее парциальное давление в области ионизации более чем на три порядка превышает парциальное давление в камере масс-анализатора, если не учитывать расположенные в этой камере элементы конструкции, препятствующие откачке. В реальной масс-спектрометрической системе между камерой ионизации источника и высоковакуумным насосом располагается электростатическая линза источника, снижающая указанное отношение давлений до величины  $\sim 10^2 - 10^3$ .

Таким образом, основной перепад давлений приходится на канал, расположенный между областью ионизации и камерой масс-анализатора, и количество ионов, образованных в области ионизации, существенно превышает количество ионов, образованных за ее пределами. Этому способствует как неравномерность распределения концентрации веществ в камере масс-спектрометра, так и различие энергии ионизирующих электронов на пути от эмиссионной нити к области ионизации.

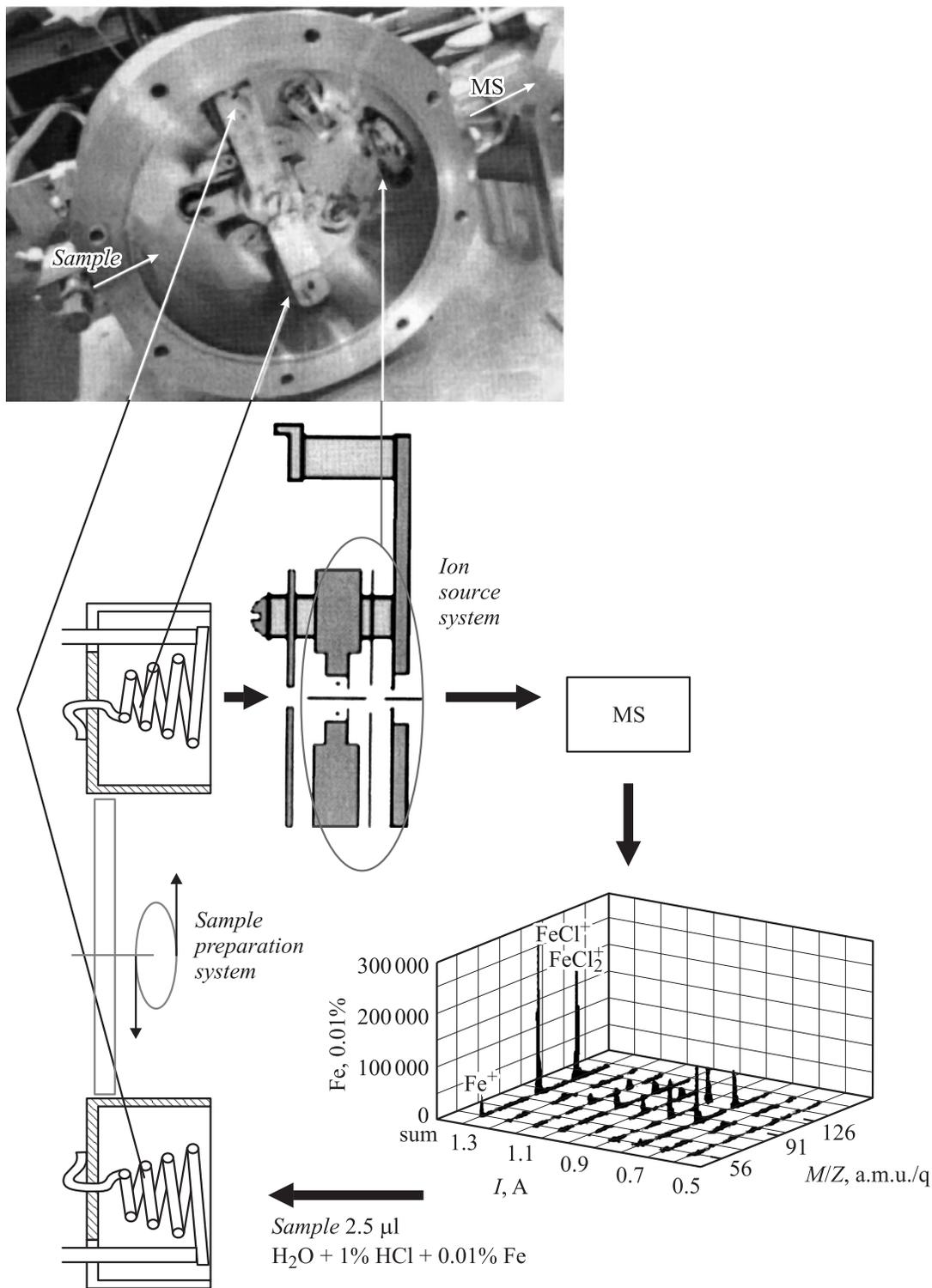
## Экспериментальная часть

В эксперименте был использован портативный масс-анализатор с двойной фокусировкой [4] и описанный выше ионный источник. Проверка проводилась с помощью препаратов, изготовленных в России (ВНИИМ), и стандартов, изготовленных в КНР (NCS).

### Выбор параметров

Результаты экспериментальной проверки работы ионного источника качественно согласуются с данными расчета при фиксированной энергии ионизирующих электронов  $e(U_1 - U_2) = 80 \text{ eV}$  и разных соотношениях потенциалов  $U_3/U_1$  (рис. 1, b). Небольшое количественное расхождение объясняется отличием упрощенной численной модели от реальной конструкции.

С учетом полученных результатов были выбраны конструкции источника и значений потенциалов, подаваемых на его электроды:  $U_3/U_1 = 0.8$ . На рис. 1, b

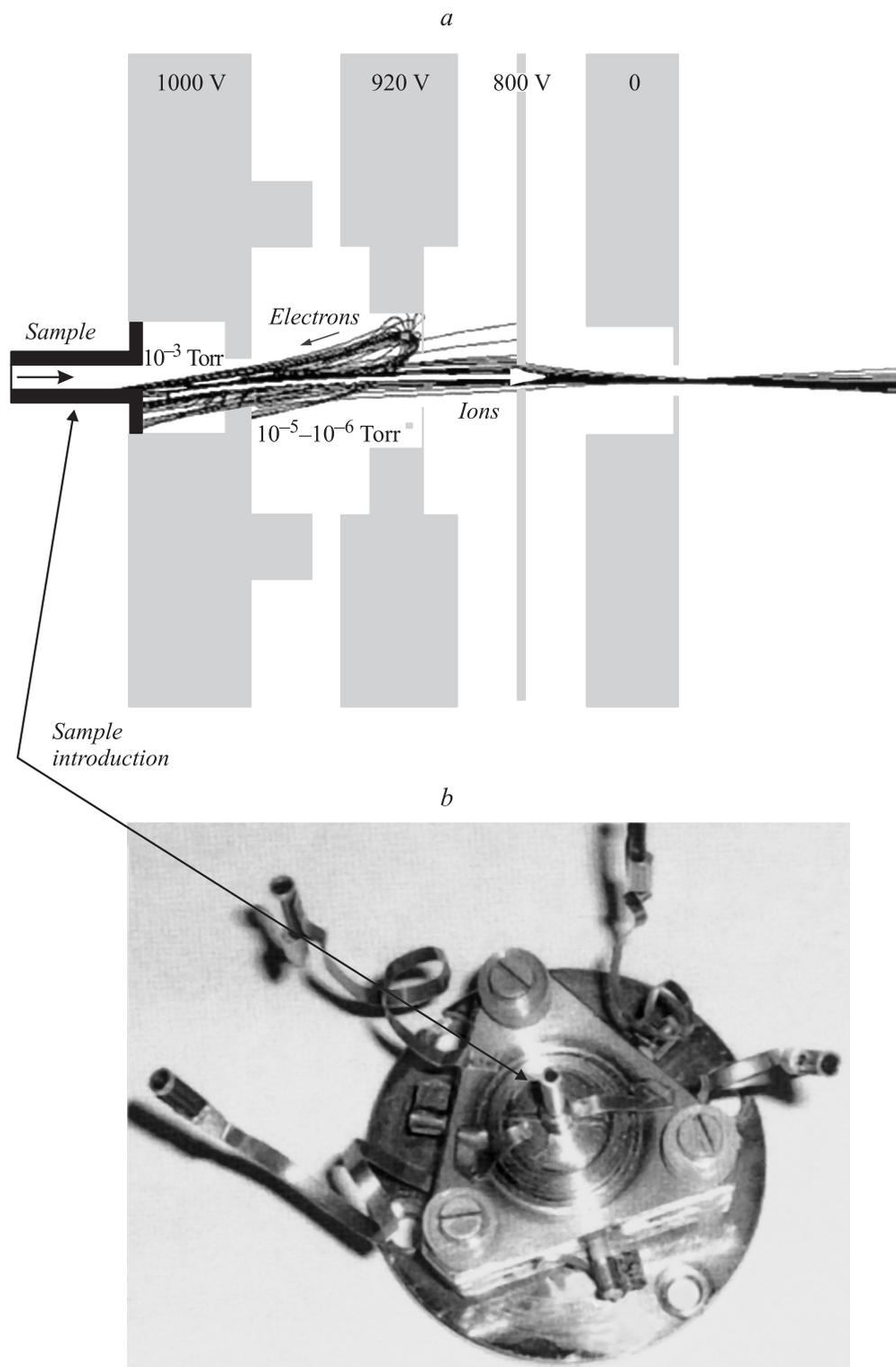


**Рис. 3.** Ионный источник и система ввода пробы для масс-спектрометрического определения солей металлов в воде, MS — масс-спектрометр. На вставке: фрагменты масс-спектров хлорида железа, экстрагированного из водной пробы, получены при различных токах нагрева экстрактора  $I(A)$  и суммарный масс-спектр (sum).

представлены свойства такого источника при разных потенциалах  $U_1$ .

Применение портативного масс-анализатора, в который был встроен рассматриваемый источник ионов, поз-

волило добиться высокой чувствительности при определении концентрации солей металлов в воде [5], а также существенно снизить пределы обнаружения газов и летучих соединений.

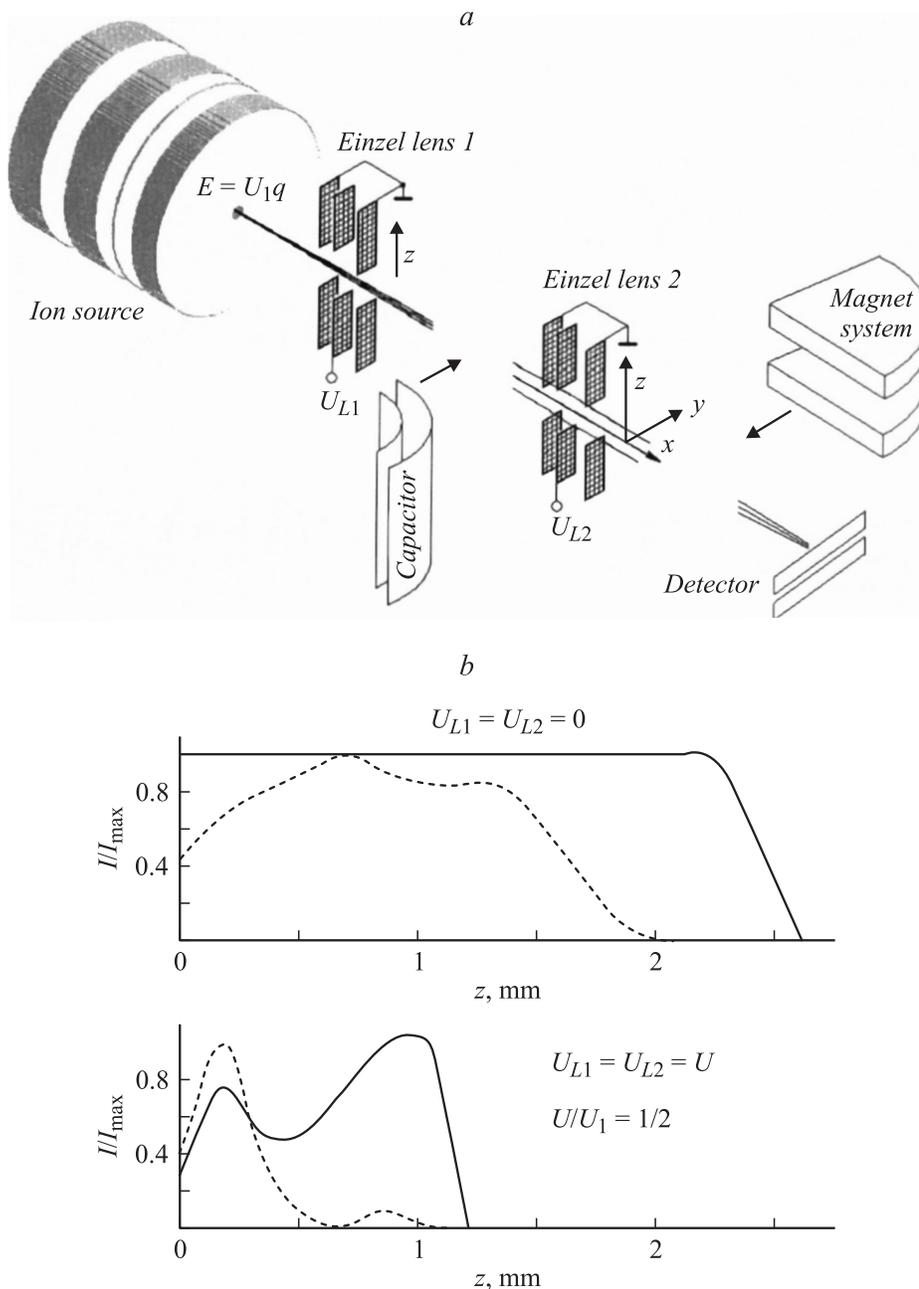


**Рис. 4.** Источник ионов для масс-спектрометрического определения газов и летучих соединений: *a* — ионно-оптическая схема и траектории заряженных частиц, *b* — внешний вид.

### Определение солей металлов в воде

Повышение чувствительности масс-спектрометра при определении солей металлов в жидкой пробе обеспечивалось благодаря тому что рассматриваемый источ-

ник, при сохранении основных своих параметров, имел составную конструкцию, в которой камера ионизации выполнена в виде подвижных сменных нитей прогреваемого экстрактора, а остальные электроды собраны в стационарную систему (рис. 3). В момент, когда на



**Рис. 5.** Ионный источник с системой Einzel-линз и возможное расположение элементов масс-анализатора: *a* — ионно-оптическая схема, *b* — полувисота изображения ( $z$ -направление) на расстоянии 120 mm от источника, сплошная кривая — результаты численного моделирования, пунктир — результаты экспериментов.

одной из подвижных нитей проводится экстрагирование соли из пробы, другая нить и стационарная ионно-оптическая система объединяются в источник ионов высокой эффективности. В такой системе поток электронов от эмиссионной нити источника направляется непосредственно к поверхности подвижной нити с экстрактом пробы, с которой, при ее прогреве, десорбируются молекулы солей. В результате источник формирует поток ионов, достаточный для определения исследуемых соединений на уровне  $\sim 10^{-8}$  грамм

на один грамм раствора при объеме порции пробы от 2.5 до 25  $\mu\text{l}$ . После определения состава очередной порции пробы экстракторы (подвижные нити) меняются местами, и осуществляется анализ следующей порции.

Подача пробы на экстракторы осуществлялась с помощью струйного инжектора. Схема источника, система ввода пробы, внешний вид источника, а также спектры масс соли  $\text{FeCl}_2$  из водного раствора при разных токах прогрева экстрактора представлены на рис. 3.

## Определение газов и летучих соединений

Определение концентрации газов и летучих соединений проводилось с использованием рассматриваемого источника, выполненного в виде единой стационарной конструкции. Схема источника ионов представлена на рис. 4, *a*, а внешний вид — на рис. 4, *b*. При масс-спектрометрическом определении целевых веществ рассматриваемая в работе конструкция позволила более чем на порядок увеличить отношение интенсивностей пиков, соответствующих напускаемым в источник компонентам, к их фоновым значениям, без увеличения общего потока пробы по сравнению с традиционными системами нировского типа. Экспериментальное подтверждение этому было получено при поочередном введении фиксированного потока воздушной смеси ( $\sim 10^{-5}$  Torr/s) в масс-спектрометр с источником Нира и с источником, рассматриваемым в настоящей работе. Отношение величины пика азота в масс-спектре, полученном при напуске воздушной смеси, к фоновому значению для инструмента с новым источником в 14 раз выше, чем с источником Нира.

## Источник для масс-спектрометра с фокусировкой по энергии и двум взаимно перпендикулярным направлениям

Масс-анализатор статического магнитного масс-спектрометра с двойной фокусировкой в традиционном виде требует выполнения условия малой величины одного из размеров сечения пучка выходящих из источника ионов, необходимого для обеспечения заданной разрешающей способности по массе. Применение источника, на выходе которого и второй размер этого сечения является малой величиной, существенно упрощает введение в масс-анализатор электродов, обеспечивающих фокусировку пучка ионов не только в той плоскости, в которой она необходима для получения высокого разрешения по массе, но и во взаимноперпендикулярной плоскости (*z*-фокусировка). Такая возможность позволяет использовать в статическом масс-спектрометре координатно-чувствительный детектор с электростатическим фильтром, позволяющий перейти к режиму многокомпонентного анализа смесей по массе без сканирования [6].

Для введения *z*-фокусировки источник ионов дополнен системой двух линз Einzel. Выбранная геометрия линз позволяет встраивать их между основными элементами схемы масс-анализатора, существенно не влияя на разрешающую способность по массе. Поэтому в настоящей работе расчет и проверка фокусирующих свойств источника ионов совместно с системой линз Einzel в *z*-направлении проведена независимо от основных систем масс-анализатора, но с учетом последующего расположения Einzel-линз между его элементами (рис. 5, *a*). На рис. 5, *b* результаты расчета сопоставлены с экспериментальными данными. Различие в полученных результатах объясняется тем, что размер области

генерации ионов в численной модели превышает ее реальный размер.

Моделирование работы ионного источника и системы Einzel-линз показало, что фокусировка пучка ионов в *z*-направлении практически не влияет на ионно-оптические свойства системы в плоскости *xy*. Это достигается выбором напряжений на Einzel-линзах ( $U_L/U_1 = 1/2$ ) и расстояний между электродами в каждой из систем ( $\sim 1$  mm).

## Заключение

В настоящей работе описан источник ионов с электронной ионизацией. Геометрия электродов и потенциалы на них выбраны такими, чтобы источник, созданный по предложенной схеме, обеспечил преимущества по сравнению с обычным источником нировского типа и позволил:

— одновременно сформировать пучок ионов с малыми разбросами по координате и углу во взаимноперпендикулярных направлениях, а также по энергии;

— повысить концентрацию определяемых компонентов в камере ионизации более чем на порядок при сохранении расхода пробы.

Применение такого источника дает возможность перейти к режиму многокомпонентного масс-анализа без сканирования, увеличив чувствительность и скорость процесса измерения.

## Список литературы

- [1] White F.A., Wood G.M. Mass Spectrometry. Application in Science and Engineering. NY: Wiley-Inter Science Publication, 1987. 774 p.
- [2] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
- [3] Гейнце В. Введение в вакуумную технику. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1960. Т. 1. 510 с.
- [4] Kogan V.T., Pavlov A.K., Chichagov Yu.V., Tubol'tsev Yu.V., Gladkov G.Yu., Kazanskii A.D., Nikolaev V.A., Pavlichkova R. // Field Analytical Chemistry and Technology. 1997. Vol. 1. N 6. P. 331–342.
- [5] Коган В.Т., Павлов А.К., Чичагов Ю.В., Тубольцев Ю.В., Савченко М.И., Смирнов О.Б., Викторова О.С., Викторов И.В., Власов С.А., Дубенский Б.М., Недвигин В., Гао Я. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 12. С. 73–79.
- [6] Коган В.Т., Маннинен С.А., Лебедев Д.С., Викторова О.С., Аманбаев И.Т. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 6. С. 121–125.