



Л.Н.Галль, А.В.Чуприков

*(Институт аналитического приборостроения АН СССР, С.-Петербург)*

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ИНТЕРФЕЙСА "ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ ИСТОЧНИК ИОНОВ – СТАТИЧЕСКИЙ МАСС-АНАЛИЗАТОР"**

Одним из главных условий, которое следует выполнить при разработке масс-спектрометрического источника ионов, является правильное его согласование с масс-анализатором. Функцию согласования выполняет система формирования пучка (СФП), которая преобразует ансамбль ионов из области их образования (начальный эмиттанс) в пучок, параметры которого максимально соответствуют аксептансу масс-анализатора. Для этого СФП должна создавать эффективный отбор ионов из зоны образования, ускорить их и сформировать в пучок с минимальными дискриминациями по массе и потерями интенсивности [1].

Между СФП и масс-анализатором иногда ставится дополнительная система транспортировки ионов, служащая, как и СФП, для лучшего согласования эмиттанса пучка с аксептансом масс-анализатора. Существенное различие между ними состоит в том, что система транспортировки является длиннофокусной, как правило, состоящей из одиночных линз, поэтому зона образования ионов находится вне ее, и отбор ионов она не производит. Напротив, СФП формирует электрическое поле, в котором расположена область образования ионов, являясь, таким образом, типичным эмиссионным объективом. Но поскольку СФП транспортирует ионы разных масс, то к ней предъявляется дополнительное, по сравнению с эмиссионным объективом, требование постоянства ее фокусирующих свойств для всего фазового объема начального ансамбля ионов, характеризующегося неоднородным составом по массе и энергии ионов. Это постоянство должно сохраняться при варьировании режима работы источника ионов.

Из уравнения движения ионов следует, что в электрических полях траектории ионов не зависят от массы, но зависят от энергии, с которой ионы входят в СФП. Если, в силу особенностей метода ионизации, в множестве ионов, образовавшихся в области ионизации и имеющих приблизительно одинаковое энергетическое распределение, имеются подмножества с другой средней кинетической энергией (например, фрагментные ионы среди молекулярных), то парциальные пучки, отвечающие этим подмножествам, будут иметь в любых сечениях формируемого пучка другие геометрические параметры, нежели основной. В этом случае обычный для электронной оптики прием — коллимация пучка до заданных геометрических размеров одновременно приводит к изменению его состава по массе (дискриминации), причем эти дискриминации могут существенно изменять масс-спектр исследуемого вещества или смеси веществ. Поэтому для уменьшения дискриминации по массе ко всей ионно-оптической системе масс-спектрометра и к СФП в частности предъявляется требование максимального сохранения начального фазового объема пучка от источника до коллектора. Оно полностью совпадает с естественным для любого масс-спектрометрического эксперимента требованием иметь достаточно высокую интенсивность ионного пучка, без которой зачастую невозможно реализовать необходимые для решения поставленной химической задачи разрешающую способность, чувствительность, воспроизводимость результатов, динамический диапазон и другие параметры. Основные потери интенсивности, возникающие из-за несогласованности

эммитанса сформированного пучка и аксептанса масс-анализатора, и призвана устранить СФП. Для более точного согласования обычно требуется дополнительная система транспортировки между СФП и анализатором.

Как указано в работе [2], в случае широкого потока частиц, как это имеет место при отборе ионов из области их образования, неприменимо параксиальное приближение, и для нахождения траекторий ионов приходится решать уравнение движения. Для получения удобных для интерпретации зависимостей формирования эммитанса желательнее синтезировать новые СФП на базе полевых структур с простой формой, малым числом управляющих параметров и по возможности имеющих аналитическое решение для потенциалов и траекторий, например [3]. Желательно, чтобы эти системы обладали симметрией, присущей масс-анализатору, чтобы уменьшить потери на стыке СФП -- анализатор.

В связи с многообразием методов ионизации молекул пробы и методов разделения образовавшихся ионов по массе задача синтеза СФП требует в каждом конкретном случае отдельного рассмотрения. В данной статье рассмотрен вопрос выбора СФП для стыковки газодинамического источника ионов [4] и статического секторного масс-анализатора.

Здесь следует особо подчеркнуть, что для источников такого типа вопрос удачного согласования с масс-анализатором стоит особо остро, поскольку первоначальный поток ионов из зоны ионизации при высоком давлении проходит в высоковакуумную область анализатора через газодинамический интерфейс, в котором происходят различные ион-молекулярные реакции [5], но также появляется большая потеря интенсивности. Для сравнения можно указать, что если на выходе из камеры ионизации в источнике с электронным ударом общий ионный ток составляет  $10^{-6} - 10^{-7}$  А [6], то, например, в источнике с электрораспылением раствора при атмосферном давлении на выходе из скиммера в высоковакуумную область лишь  $10^{-10} - 10^{-11}$  А [7]. Но поскольку именно такие токи нужны на входе в анализатор для достижения разрешающей способности по массе порядка 2000-6000, то прохождение пучка через СФП в анализатор требуется обеспечить практически без потерь.

Роль области образования в таком источнике играет зона "отрыва" ионов от струи спутного газа, где происходит переход потока ионов от газодинамического к бесстолкновительному гамильтонову движению в вакууме. Эта зона расположена внутри конического выталкивающего электрода — скиммера, обладающего хорошими фокусирующими свойствами [3], т.е. форма его удачна для целей СФП, и в изменении не нуждается. Следующий вытягивающий электрод был выбран в виде плоской сетки, которая эффективней, чем диафрагма используется в короткофокусных системах [8]. Третьим, ускоряющим электродом являлась заземленная щель анализатора (рис.1).

Основой для расчета любого источника ионов и его СФП является априорная информация о плотности фазового гамильтонова шестимерного пространства  $\Gamma_6$  в области образования ионов —  $f_0(\vec{q}, \vec{r})$ , где  $\vec{q}$  и  $\vec{r}$  — соответственно, обобщенный импульс и координата иона [1]. Такая информация получена из численных расчетов источника методом статистического моделирования и отчасти была подтверждена экспериментальными данными об энергораспределении пучка [4]. Осевая симметрия позволила снизить размерность задачи до двух и рассматривать движение ионов в меридианальной плоскости  $(r, z)$ , а для моноэнергетического пучка рассматривать двухмерный геометризованный эммитанс в пространстве двухмерных траекторий  $T_2$  в плоскости  $(r, r')$ , где  $r'$  — тангенс угла наклона касательной траектории к оси симметрии  $OZ$ .

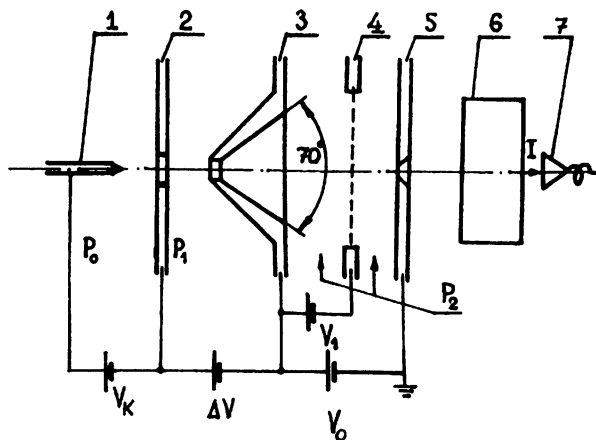


Рис. 1. Схема источника ионов ЭРИАД с характерными давлениями газа и напряжениями между электродами: 1 - капилляр; 2 - сопло; 3 - скиммер; 4 - сетка; 5 - входная щель масс-анализатора; 6 - масс-анализатор; 7 - коллектор

С другой стороны, статический масс-анализатор является параксиальной системой, для которой также рассматривается не шестимерный фазовый объем  $G_6$ , а его геометризованные проекции на плоскости  $(x, x')$  и  $(y, y')$ , где  $x' = p_x / p_z$  и  $y' = p_y / p_z$ ,  $x, y, z$  — декартовы координаты, а  $p_x, p_y, p_z$  — проекции импульсов на соответствующие оси [2]. В этом случае в качестве функции оптимизации СФП удобно использовать пересечение геометризованного эмиттанта, формируемого СФП на входе в анализатор и геометризованного акцептанта, или другими словами, пропускание исходного пучка через масс-анализатор. Эта функция имеет простой физический смысл — величина, пропорциональная току на коллектор масс-спектрометра, который в основном и представляет интерес.

### Построение математической модели

В данной работе исследовались только качественные закономерности влияния ионно-оптических параметров СФП на пропускание, и для расчетов была построена максимально упрощенная математическая модель (рис.2). Угол конуса выбран  $109^\circ$ , что позволило аппроксимировать поле между скиммером и сеткой формулой  $f = r^2/2 - z^2$ , где  $f$  — безразмерный потенциал;  $r, z$  — безразмерные координаты. Такое поле допускает аналитический расчет траекторий [9]. Таким образом, построена нелинейная (в отличие от параксиальных систем) функция преобразования начальных координат точки  $(r, r')$  в сечении  $z = z_0$  к сечению  $z = z_1$ . Плоскость  $z = z_0 = Z_0 / L_1$  аппроксимирует зону образования ионов и координата  $Z_0 \sim 0.1 - 1$  мм зависит от давления фонового газа  $P_1$  источника [4]. Полученное распределение  $f_1(r, r')$  в плоскости сетки  $z = z_1$  является начальным условием для движения ионов в ускоряющем плоском поле  $f = -z$  до плоскости акцептанта  $z = z_2$ . В качестве акцептанта приняты прямоугольные окна в плоскостях  $(x, x')$ ,  $(y, y')$ , приблизительно соответствующие акцептансу, обеспечивающему, как следует из численного

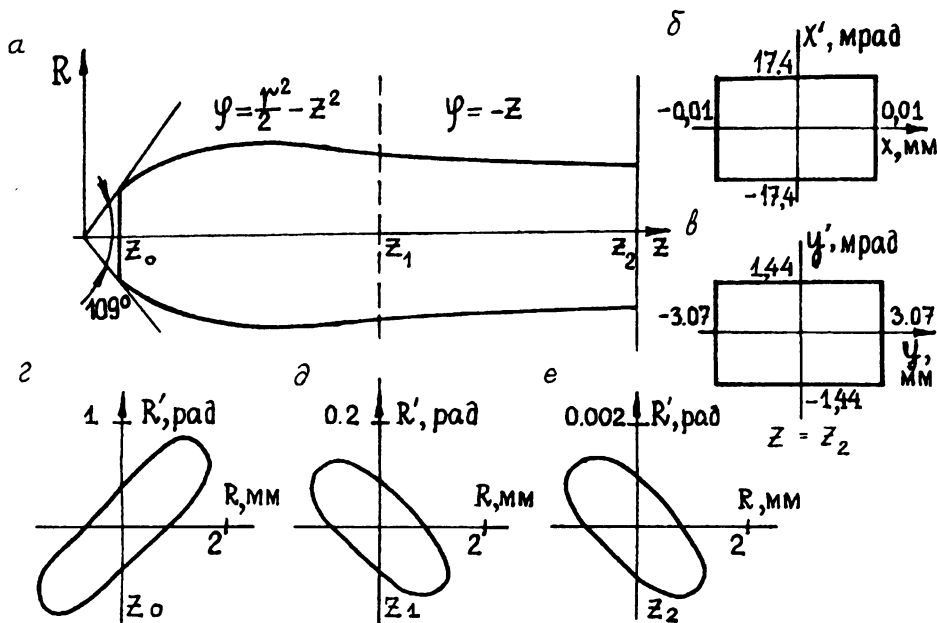


Рис. 2. Аналитическая модель расчета траекторий: а - огибающая пучка; б - сечение  $X-X'$  акцептанса масс-анализатора; в - сечение  $Y-Y'$  акцептанса масс-анализатора; г, д, е - изменения геометризованного эмиттанса пучка

расчета масс-анализатора прибора МХ1320, разрешающую способность приблизительно 6000.

В результате двух последовательных расчетов плотность  $f_0(r, r')$  начального эмиттанса в плоскости эквивалентного эмиттера  $z = z_0$  преобразуется в выходную функцию  $f_2(r, r')$  в плоскости акцептанса  $z = z_2$ . В алгоритме расчета использовалась не плотность, а ее интеграл по азимутальному углу:  $g(r, r') = \int \phi r f(r, r', \theta) d\theta$ . Плотность предполагается однородной в плоскости начального эмиттанса, поэтому интеграл плотности линейно растет с радиусом. Пропускание находится как  $I = \int g_2(r, r') dT$  и интегрирование ведется по области пересечения выходного эмиттанса с акцептансом.

На рис.2 показано преобразование начального эллипсоидального эмиттанса в случае максимального пропускания. При этом формируется слегка сужающийся, почти параллельный поток из начального, сильно расходящегося. Вычисления выполнены на ЭВМ СМ-4. Расчет велся при нескольких фиксированных начальных энергиях пучка из диапазона  $E_0 = 0 - 30$  эВ, характерного для исследуемого источника. Средняя энергия пучка зависит от параметра  $\Delta V / P_1$  [4].

### Результаты расчетов

Первым шагом в оптимизации СФП был выбор положения сетки, т.е. выбор оптимального соотношения длин  $L_1, L_2, Z_0$ . На рис.3 представлены зависимости пропускания  $I(L_2 / L_1)$  при разных положениях зоны "отрыва"  $Z_0 / L_1$  и масштабе СФП —  $L_1$  (расстояние от вершины конуса до сетки). Как видно

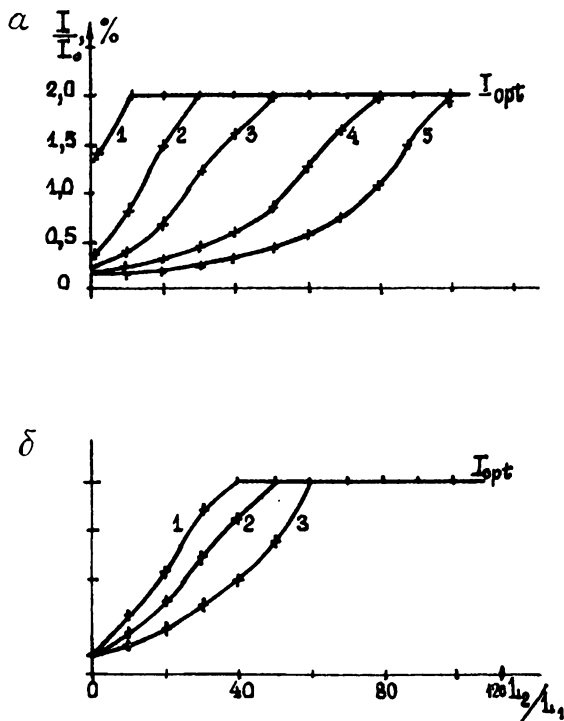


Рис. 3. Влияние геометрических параметров СФП на пропускание пучка ( $V_1 = V_{opt}(E_0)$ );  $L_1 = Z_1$ ;  $L_2 = Z_2 - Z_1$ : а - вариация  $Z_0/L_1$ ;  $L_1 = 5$  мм. (1)  $Z_0/L_1 = 0.01$ ; (2)  $Z_0/L_1 = 0.05$ ; (3)  $Z_0/L_1 = 0.1$ ; (4)  $Z_0/L_1 = 0.3$ . б - вариация  $L_1$ ,  $Z_0 = 0.5$  мм. (1)  $L_1 = 3$  мм; (2)  $L_1 = 5$  мм; (3)  $L_1 = 10$  мм

Следует подчеркнуть, что величина пропускания не зависит от напряжения  $V_1$  и постоянна для разных энергий пучка  $E_0$ . С другой стороны, положение максимумов пропускания по оси  $V_1$  не зависит от геометрических параметров  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $Z_0$ . Поэтому данная система проявляет стабильные свойства, не зависящие от параметров источника  $\Delta V$ ,  $P_1$ .

### Эксперимент

Для подтверждения приведенных теоретических выкладок и расчетов в масс-спектрометре МХ1320 с источником ионов с электрораспылением растворов при атмосферном давлении дополнительно установлена описанная СФП (см. рис.1). Размеры  $L_1 = 4$  мм,  $L_2 = 69$  мм выбраны из условия максимизации отношения  $L_2/L_1 = 17$ . Внутренний угол конуса выбран  $70^\circ$ . Измерения проводились при следующих напряжениях на электродах источника ионов:  $V_k = 2500$  В,  $\Delta V = 0-500$  В,  $V_0 = 1560$  В,  $V_1 = 0-200$  В и давления газа в камерах:  $P_0 = 1$  атм,  $P_1 = 300$  Па,  $P_2 = 10^{-3}$  Па.

Подтверждением правильности разработанной математической модели СФП является качественное соответствие между теоретической и экспери-

из этого рисунка, при увеличении  $L_2/L_1$  пропускание становится оптимальным  $I = I_{opt}$  и достигает насыщения. С целью уменьшения габаритов СФП необходим компромисс между величинами  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $Z_0$ . Это происходит при  $Z_0/L_1 \sim 0.1 - 0.2$  и тогда  $L_2/L_1 \sim 50 - 60$ .

Выбрав геометрические параметры СФП, можно изучить влияние электрических параметров. На рис.4 представлены зависимости пропускания от энергии пучка при разных напряжениях между скиммером и сеткой. Видно, что при разбросе энергий ионов в пучке  $E = E_0(1 \pm 5\%)$  дискриминации по энергии не происходит. Если энергия ионов отличается от средней более чем на 5%, то их пропускание падает приблизительно в два раза. Это может обеднить спектр ионами, энергия которых сильно отличается от среднего, но не исключать их полностью. Таким образом, СФП проявляет себя как энергоанализатор, но с достаточно широким диапазоном пропускания.

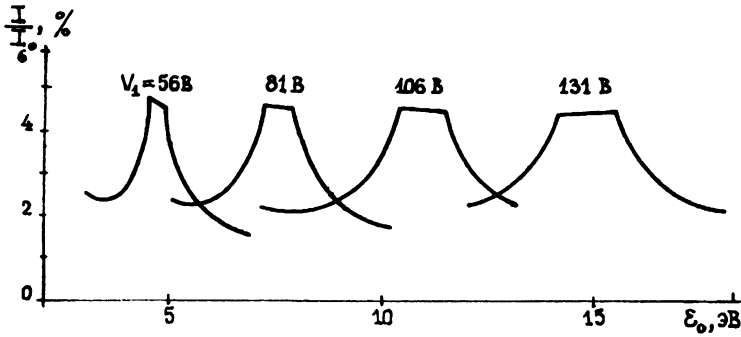


Рис. 4. Зависимость пропускания моноэнергетического пучка от его энергии при разных напряжениях  $V_1$

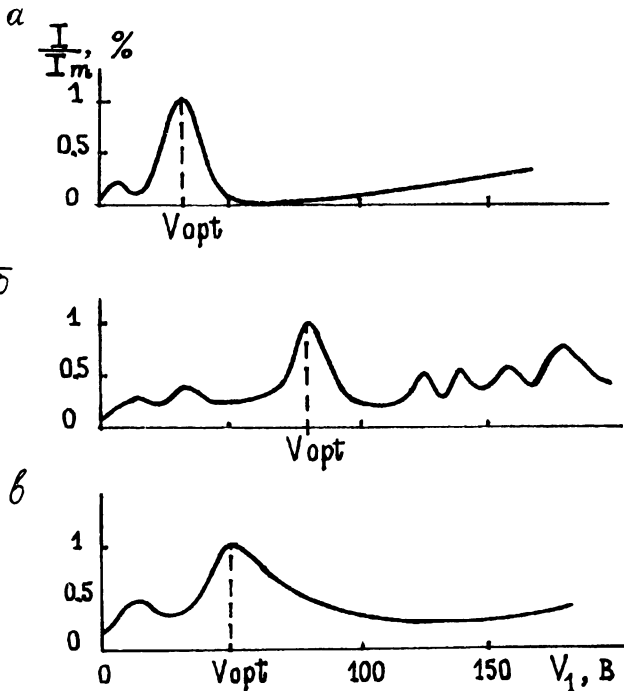


Рис. 5. Зависимость пропускания пучка от напряжения сетка-скиммер: а - эксперимент  $\alpha_{\text{кон}} = 70^\circ$ ,  $V_0 = 1560$  В,  $\Delta V = 75$  В,  $V_{\text{opt}} = 33$  В,  $P_1 = 300$  Па,  $\varepsilon = 6.8$  эВ; б - аналитический расчет:  $\alpha_{\text{кон}} = 109^\circ$ ,  $V_0 = 1560$  В,  $V_{\text{opt}} = 81$  эВ,  $\varepsilon_0 = 7.2$  эВ; в - численный расчет:  $\alpha_{\text{кон}} = 70^\circ$ ,  $V_0 = 1560$  В,  $\Delta V = 50$  В,  $V_{\text{opt}} = 50$  В,  $P_1 = 300$  Па,  $\varepsilon = 5$  эВ

ментальной зависимостями пропускания от напряжения на сетке  $I(V_1)$  (рис.5). В каждой из этих кривых имеются два характерных максимума в области низких  $V_1$  и медленное повышение пропускания в области высоких  $V_1$ . Наличие максимумов, возможно, связано с вращением эмиттанта и различным его пересечением с акцептансом. Несовпадение положения максимумов для разных кривых вполне объяснимо несовершенством математической модели, однако достоинством разработанного теоретического подхода является возможность электронно-оптической оптимизации, которая в эксперименте затумешивается из-за наличия энергоразброса пучка и столкновений ионов со спутным газом.

Результаты, полученные методом статистического моделирования [4] для выбранной системы (см.рис. 5, в) с учетом разброса по энергии и столкновений ионов в СФП, показывают лучшее совпадение с экспериментом, чем аналитическая модель (по форме кривой).

Наиболее общие выводы можно сделать из сравнения теоретических и

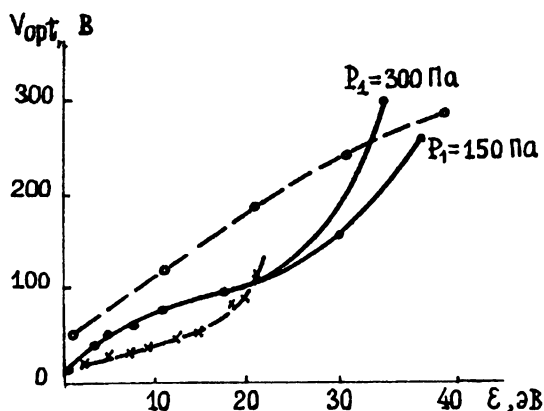


Рис. 6. Зависимость оптимального по пропусканию напряжения сетки-скиммер от начальной энергии пучка: —x— - эксперимент; —o— - аналитический расчет; —●— - численный расчет

экспериментальной закономерностей положения главного максимума рассмотренной зависимости  $I(V_1)$  от средней энергии пучка  $V_{1opt}(E_0)$  (рис.6). В области низких энергий  $E_0$  все три кривые имеют линейный участок, что указывает на правильность предположений, сделанных при построении математической модели. В области высоких энергий происходит отклонение от линейности, связанное с влиянием столкновений в пучке. Это подтверждается тем, что согласно численному расчету только эта часть кривой меняется при изменении фонового давления газа в источнике, меняющего частоту столкновений в пучке. Неточное совпадение кривых связано с масштабированием результатов.

Использование СФП позволило существенно повысить эффективность пропускания пучка на коллектор по сравнению с ранее использованными дифрагментными и сеточными системами. Например, концентрационная чувствительность по  $Cs^+$  (массовое число  $m/z = 133$ ) в 90%-ном водно-метанольном растворе соли  $CsNO_3$  увеличилась с  $10^{-5}$  моль/л [5] до  $10^{-8}$  моль/л, в тех же, оптимальных для интерфейса, условиях. При этом по-



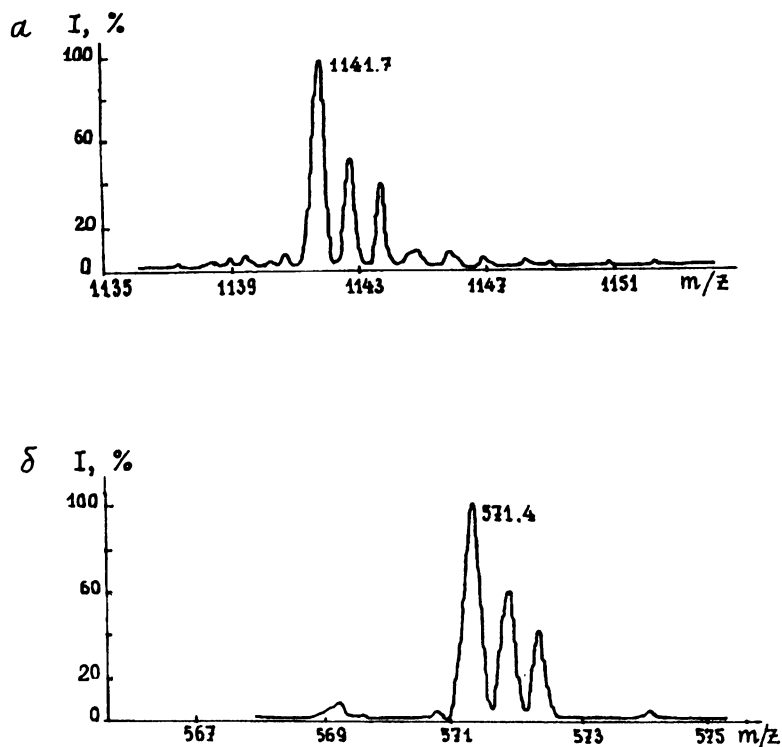


Рис. 7. Масс-спектр ЭРИАД 90%-ного водно-метанольного грамицидина С с концентрацией  $10^{-4}$  моль/л: а - изотопное распределение пиков для квазимолекулярного иона  $[M+H]^+$ ; б - изотопное распределение пиков для квазимолекулярного иона  $[M+2H]^{2+}$

рог чувствительности определялся уже не пропусканием прибора, а наличием химического шума на массе  $m/z = 133$ .

Одновременно с повышением чувствительности стало возможным повышение разрешающей способности, что подтверждается масс-спектром грамицидина С на рис. 7.

В заключение авторы благодарят д-ра физ.-мат. наук Голикова Ю.К. и канд. физ.-мат. наук Лебедева Г.В. за полезное обсуждение, а Бородинова А.Г. за предоставление результатов численных расчетов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Галль Л.Н. Методы расчета и оптимизации источников ионов статических масс-спектрометров: Сб. "Научное приборостроение". -Л.: Наука, 1984.-с.22-27.

2. Баранова Л.А., Явор С.Я. Электронные электростатические линзы.-М.: Наука, 1986.

3. Голиков Ю.К., Уткин К.Г., Холин Н.А., Чепарухин В.В. Дисперсионные и фокусирующие свойства электростатических квазиконических полей. Препринт N 4, Л.: НТО АН СССР, 1989.

4. Бородинов А.Г., Веренчиков А.Н., Чуприков А.В., Щербаков А.П. Транспортировка ионных пучков в газодинамических источниках ионов. Препринт N 28. Л.: НТО АН СССР, 1989.

5. Галль Л.Н., Веренчиков А.Н., Краснов Н.В. и др. Закономерности масс-спектрометрии ЭРИАД при анализе растворов неорганических солей: Сб. "Научное приборостроение".-Л.: Наука, 1988.-С.17-23.

6. Галль Л.Н., Мальков А.С., Огородников А.К., Тимченко Н.А. Расчет вертикального эмиттанса пучка в источнике ионов с электронным ударом с учетом объемного заряда: Сб. "Научное приборостроение".-Л.: Наука, 1984.-с.17-22.

7. Бородинов А.Г., Веренчиков А.Н., Краснов Н.В. и др. Транспортировка ионного пучка в системе дифференциальной откачки / IX Всес. конф. по динамике разреженных газов: Сб. докл. Свердловск: Уральский ун-т, 1987.-Т.3.-С.165-174.

8. Лоуренс Дж. Физика пучков заряженных частиц.-М.: Мир, 1980.

9. Галль Л.Н., Голиков Ю.К. Ахроматические электростатические транспортирующие элементы с плоскостью симметрии: Сб. "Научное приборостроение".-Л.: Наука, 1987.-С.11-16.

*Рукопись поступила 29.03.91*

*XX  
Пучки*