

УДК 621.384.668.8

© В. Б. Алмазов, А. Д. Андреева, Л. Н. Галль, Т. В. Помозов

## ДИСКРИМИНАЦИИ ПО МАССЕ В КВАДРУПОЛЬНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ С ИОНИЗАЦИЕЙ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Проведен анализ эффектов возникновения дискриминаций по массе в квадрупольных масс-спектрометрах с источниками ионов с ионизацией электронным ударом. Методами математического моделирования проанализированы причины дискриминаций. Предложены пути снижения дискриминаций.

*Кл. сл.:* квадрупольный масс-спектрометр, электронный удар, дискриминация по массе

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных заслуг масс-спектрометрии с ионизацией электронным ударом явилось создание и развитие всемирной базы масс-спектрометрических данных о веществах — библиотек масс-спектров, содержащих масс-спектрометрические портреты сотен тысяч летучих химических соединений. Ионизация электронным ударом (ЭУ) и источник ионов ЭУ, в котором анализируемое вещество в газовой фазе ионизируется этим методом, являются неотъемлемой частью количественного масс-спектрометрического анализа. Именно достоинства электронного удара как стабильного метода ионизации и высокий уровень международной стандартизации в технических реализациях источников ионов с ионизацией электронным ударом, сложившейся за десятилетия разработки масс-спектрометров, использующих этот метод ионизации, привели к тому, что масс-спектры одних и тех же веществ, записанные на приборах различных типов и фирм, оказываются близкими друг к другу настолько, что компьютерный анализ позволяет идентифицировать вещества по их масс-спектрам. Тем не менее в реальных масс-спектрометрических измерениях масс-спектры одного и того же химического соединения, регистрируемые на различных масс-спектрометрах, могут значительно отличаться друг от друга по соотношению интенсивностей молекулярных и фрагментных пиков, и это различие легко усугубить, изменяя условия в области ионизации.

Обычно существование такого различия определяют термином "дискриминация по массе". В самом общем виде этот термин означает, что соотношение интенсивностей пиков разных масс в зарегистрированном масс-спектре вещества не соответствует соотношению количеств ионов тех же

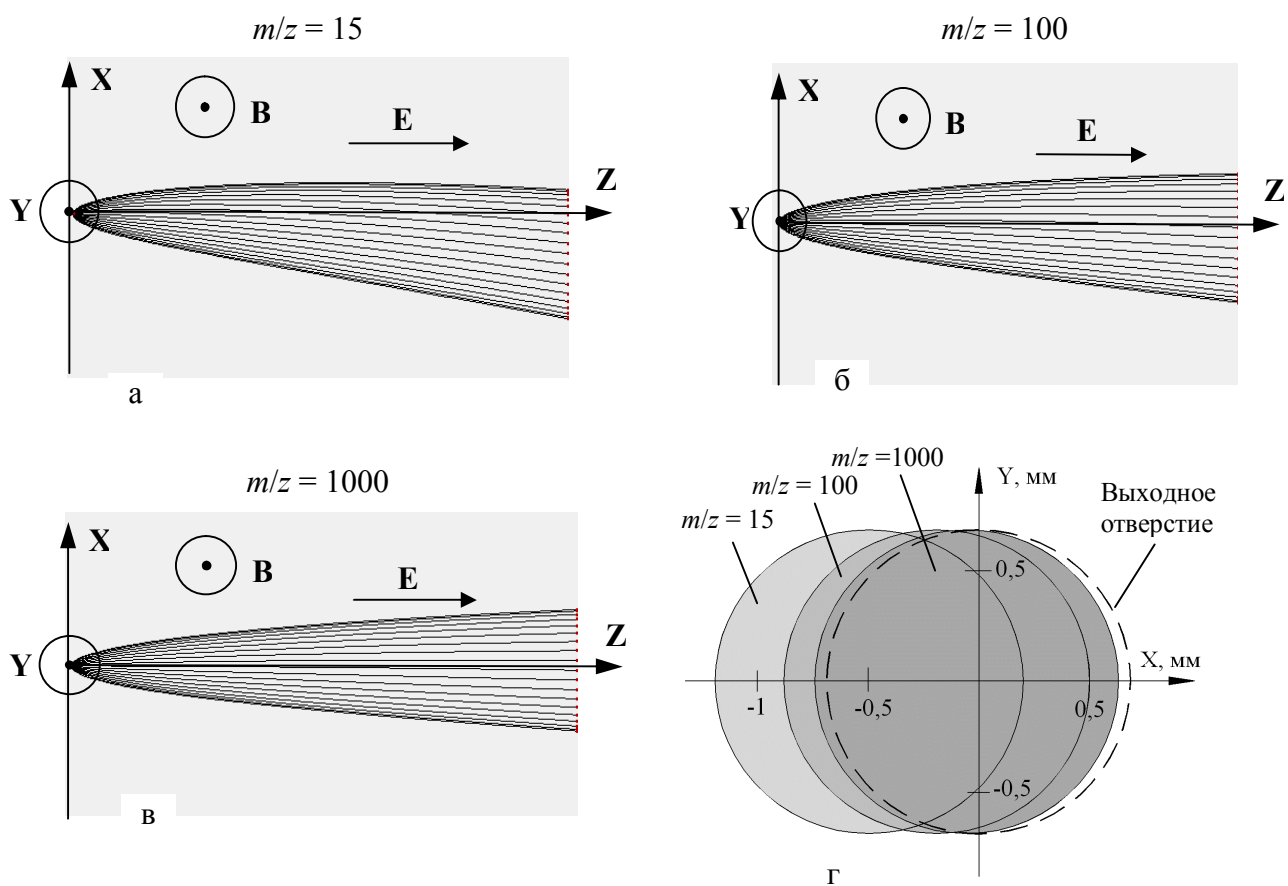
масс, возникших в результате прямой ионизации этого вещества электронным ударом. Это несоответствие вызывается как физическими, так и ионно-оптическими причинами: различием в фазовых параметрах образовавшихся при ионизации ионов, объемным зарядом в области ионизации и параметрами ионно-оптической системы источника ионов и масс-спектрометра в целом. Эффект дискриминации ионов по массе в источнике известен давно и активно обсуждался уже на рубеже 40–50-х годов прошлого века (см., например, [1]). Однако и в [1], и в последующей литературе, посвященной масс-спектрометрическим дискриминациям по массе при ионизации электронным ударом, эффект дискриминаций рассматривался исключительно как эффект источника ионов, и рассмотрение обычно сводилось к частным аспектам этой проблемы для случая статических магнитных масс-спектрометров. К моменту появления и широкого распространения квадрупольных масс-спектрометров исследования проблемы дискриминаций по массе практически исчезли из научных публикаций и перешли во внутренние исследования фирм-разработчиков. Тем не менее проблема дискриминации по массе для квадрупольных масс-спектрометров даже более актуальна, чем для масс-спектрометров статических, вследствие существенно меньшей энергии анализируемых ионов.

### ДИСКРИМИНАЦИИ ПО МАССЕ, СОЗДАВАЕМЫЕ В ИСТОЧНИКЕ ИОНОВ И СВЯЗАННЫЕ С НАЧАЛЬНЫМИ КИНЕТИЧЕСКИМИ ЭНЕРГИЯМИ ИОНОВ

Качественное, а затем и количественное рассмотрение физических и ионно-оптических факторов, определяющих интенсивность дискримина-

ций по массе в масс-спектрометрах с ионизацией электронным ударом, стало возможным после введения в масс-спектрометрическую практику понятия о "начальном эмиттансе ионов" [2], т. е. объеме в фазовом пространстве координат и скоростей, занимаемом ионами непосредственно после ионизации. Если атомы А и молекулы М ионизируются электронным ударом, то возникающие молекулярные ионы  $A^+$  и  $M^+$  сохраняют энергию теплового движения, средняя величина которой при комнатной температуре (293 К) составляет  $3/2kT \approx 3.8 \cdot 10^{-3}$  эВ. Фрагментные же ионы, образующиеся при диссоциации молекулярных, могут иметь начальные кинетические энергии, в десятки, а в некоторых случаях в сотни раз превышающие начальные кинетические энергии молекулярных ионов [3]. Это означает, что для молекулярных и фрагментных ионов начальные фазовые объемы

могут существенно различаться, в то время как ионно-оптические условия отбора и фокусировки ионов в источнике для ионов всех типов едины. Как было показано в [4], дискриминации из-за различия в начальных кинетических энергиях тем меньше, чем больше градиент электрического поля в области отбора ионов, т. е. внутри ионизационной камеры. Для квадрупольного масс-спектрометра, в котором высокая разрешающая способность и хорошая форма пика достигаются только при малых ( $< 10$  эВ) энергиях ионов, совмещение требований хорошего отбора ионов и высокой разрешающей способности возможно только в том случае, если ионный пучок в источнике формируется при достаточно высоких потенциалах на электродах, а уже сформированный пучок далее тормозится до необходимой энергии перед входом в квадрупольный масс-анализатор. Эти способом можно снизить дискриминации ионов, связанные



**Рис. 1.** Пучки ионов разных масс в скрещенных однородных электрическом  $E$  и магнитном  $B$  полях. а, б, в — траектории ионов различных масс; г — форма отпечатка этих пучков на выходной диафрагме источника ионов, пунктиром обозначено положение отверстия в выходной диафрагме. Магнитное поле 350 Э, вытягивающее напряжение  $-15$  В, расстояние от места образования ионов до выходной диафрагмы 5 мм

с их начальными кинетическими энергиями, до величин, не препятствующих идентификации анализируемых соединений по их масс-спектрам.

### ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ОБЛАСТИ ИОНИЗАЦИИ ИСТОЧНИКА ИОНОВ ЭУ

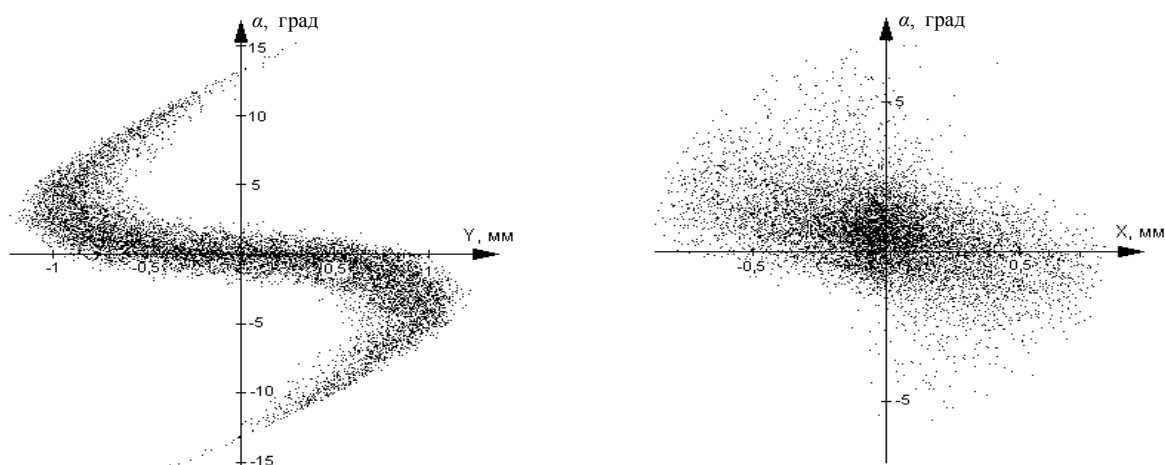
Важнейшим источником дискриминаций по массе в источнике ионов ЭУ является магнитное поле, вводимое в область ионизации для фокусировки пучка ионизирующих электронов. В этом случае ионы разных масс, ускоряемые электрическим полем от места их образования к масс-анализатору, испытывают отклонение от направления своего движения под действием магнитного поля (рис. 1), причем величина этого отклонения зависит от массы ионов. Условия выхода ионов различных масс из ионизационной камеры при этом оказываются существенно разными. В одной из немногих работ, посвященных данной проблеме, для плоской модели ионизационной камеры изучалась зависимость акцептанса ионизационной камеры от величины наложенного магнитного поля [5]. В работе показано, что даже небольшие магнитные поля приводят к заметным искажениям формы границ и величины акцептанса источника ионов, определяющего эмиттанс пучка, формируемого этим источником. Для квадрупольного масс-спектрометра влияние магнитного поля может оказаться очень существенным, поскольку энергия ионов при их движении в ионно-оптической системе источника обычно невелика, а длина оптических систем, где может сказываться влияние магнитного поля, обычно оптимизируется

без учета магнитного поля и может быть достаточно велика.

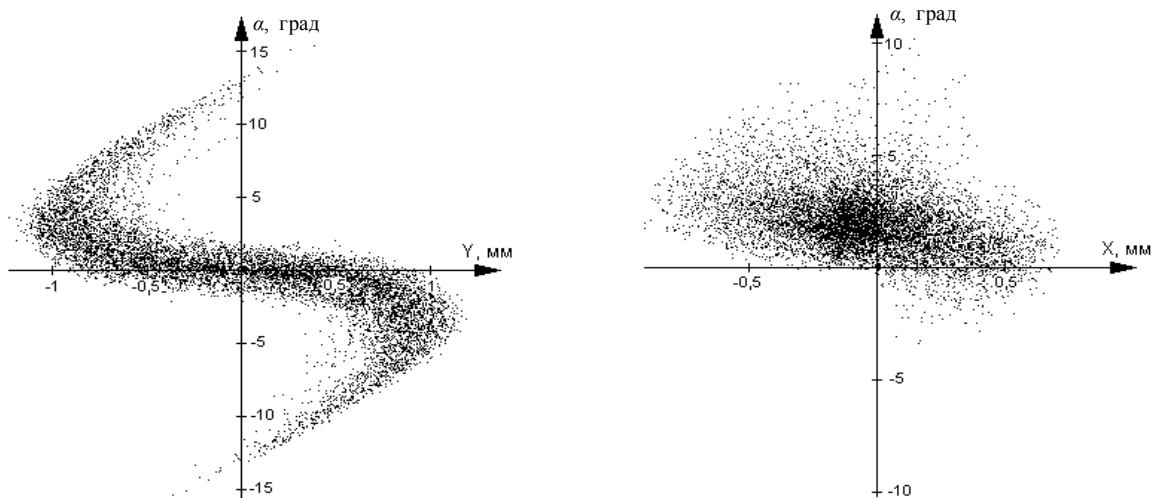
Для иллюстрации эффекта отклонения пучков ионов различных масс от симметричной формы под действием магнитного поля, перпендикулярного вытягивающему напряжению, при их ускорении в ионизационной камере на рис. 1 (а, б, в) приведены траектории для ионов трех масс в ионизационной камере в присутствии поперечного магнитного поля, а на рис. 1, г — соответствующие отпечатки этих пучков на выходной диафрагме ионизационной камеры. Из рисунка видно, что ионы малых масс существенно хуже проходят в отверстие для отбора ионов (обозначено пунктиром), чем ионы тяжелых масс, т. е. магнитное поле создает дискриминацию по массе уже в ионизационной камере источника ионов.

В ионизационной камере реального источника ионов эмиттанс формируемого ионного пучка искажается не только из-за влияния магнитного поля, но и из-за асимметрии области ионизации. Последняя связана с тем, что пучок ионизирующих электронов пересекает ионизационную камеру в виде достаточно узкой нити, формируя область ионизации, размер которой вдоль магнитного поля в несколько раз больше, чем в поперечном направлении.

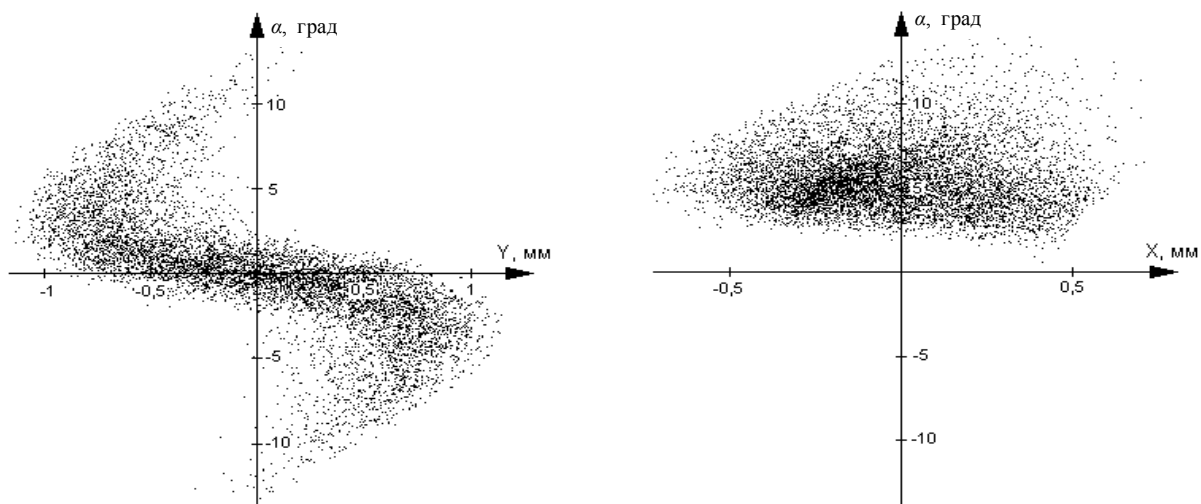
На рис. 2–4 представлены эмиттансы ионных пучков различных масс для указанного для рис. 1 магнитного поля и области ионизации в виде цилиндра диаметром 2 мм, рассчитанные методом математического моделирования с использованием программ SimDraw и SIMION 8.0 [6]. Эмиттансы построены в плоскостях  $(\alpha, X)$  и  $(\alpha, Y)$ , где  $\alpha$  — угол расходимости пучка;  $X, Y$  — оси.



**Рис. 2.** Эмиттанс пучка ионов, использующего для фокусировки электронного пучка в ионизационной камере магнитное поле 350 Э, для  $m/z = 1000$ . Направление вектора напряженности магнитного поля совпадает с осью  $Y$



**Рис. 3.** Эмиттанс пучка ионов, использующего для фокусировки электронного пучка в ионизационной камере магнитное поле 350 Э, для  $m/z = 100$ . Направление вектора напряженности магнитного поля совпадает с осью  $Y$



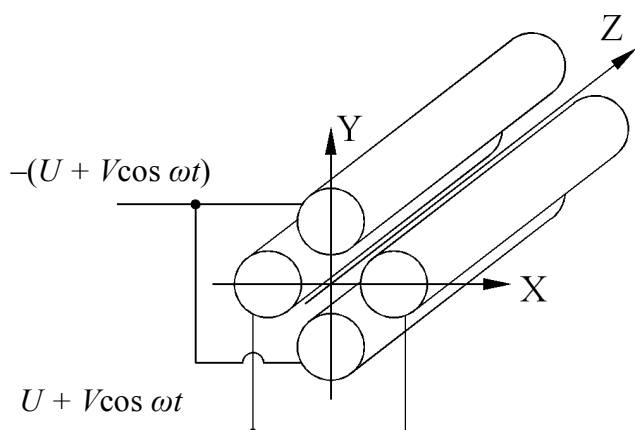
**Рис. 4.** Эмиттанс пучка ионов, использующего для фокусировки электронного пучка в ионизационной камере магнитное поле 350 Э, для  $m/z = 15$ . Направление вектора напряженности магнитного поля совпадает с осью  $Y$

Как видно из рис. 2–4, эмиттанс пучка в плоскости  $(\alpha, X)$  по мере уменьшения массы иона теряет свою симметрию, смещаясь вверх. Кроме того, эмиттансы пучков ионов в плоскостях  $(\alpha, X)$  и  $(\alpha, Y)$  оказываются существенно различными вследствие асимметрии области ионизации в ионизационной камере. Искажение эмиттанса ионного пучка перечисленными факторами может приводить к существенным дискриминациям ионов по массе в квадрупольном масс-спектрометре или, наоборот, может быть ослаблено из-за собственной асим-

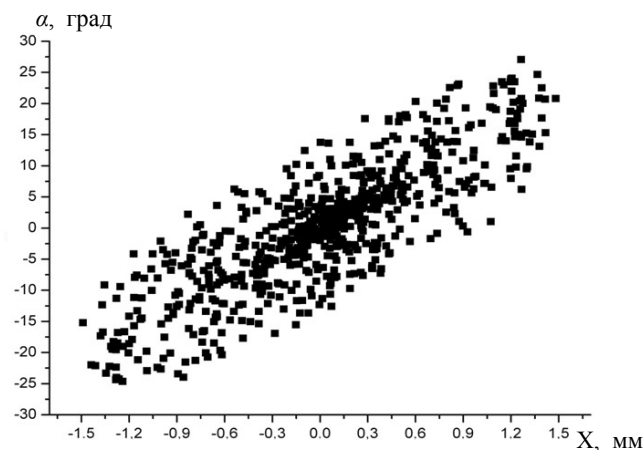
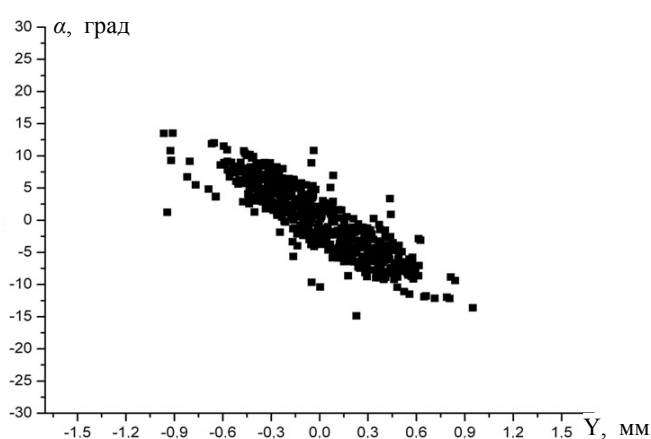
метрии акцептанса масс-анализатора квадрупольного масс-спектрометра.

#### РОЛЬ МАСС-АНАЛИЗАТОРА В ПРОБЛЕМЕ ДИСКРИМИНАЦИЙ В КВАДРУПОЛЬНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ

Сегодня общеизвестно, что ионно-оптическая система любого масс-анализатора обладает конечным акцептансом, т. е. в той или иной мере



**Рис. 5.** Квадрупольный масс-анализатор с цилиндрическими электродами. Постоянные потенциалы, приложенные к электродам по осям X и Y, различны по знаку



**Рис. 6.** Акцептанс квадрупольного масс-анализатора для ионов с  $m/z = 300$  а.е.м. при разрешающей способности  $R = 300$  по основанию и максимальной трансмиссии пучка.

Диапазон фаз влета  $0-360^\circ$ . Радиус стержня квадрупольного масс-анализатора  $3.5$  мм, радиус вписанной окружности  $r_0 = 3.1$  мм, длины стержней префильтра и анализатора составляют  $30$  и  $135$  мм соответственно. Полная энергия инжекции равна  $7$  эВ

ограничивает пространственно-угловое распределение входящего пучка заряженных частиц, сформированного ионным источником. В квадрупольном масс-анализаторе, электроды которого образованы цилиндрическими поверхностями (рис. 5), движения заряженных частиц в плоскостях XZ и YZ не являются независимыми, однако в некотором приближении все же можно считать, что фазовый объем, пропускаемый таким анализатором, может быть описан набором значений {угол  $\alpha$ , координата} (акцептансом) в указанных плоскостях.

На рис. 6 для примера представлены акцептансы в плоскостях  $(\alpha, X)$  и  $(\alpha, Y)$ , рассчитанные для квадрупольного масс-анализатора в виде четырех круглых стержней, где ось X направлена в сторону стержней с положительным постоянным потен-

циалом, а ось Y — с отрицательным потенциалом, как это показано на рис. 5. Акцептанс определялся методом математического моделирования с использованием программы SIMION 8.0 [6]. При проведении данного расчета учитывалось, что перед анализатором установлен префильтр в виде таких же четырех стержней, но без подачи на них постоянных напряжений.

Как видно из рис. 6, в плоскости  $(\alpha, Y)$  акцептанс квадрупольного масс-анализатора в четыре-пять раз меньше акцептанса в плоскости  $(\alpha, X)$ . Это вызвано тем, что в плоскости YZ суперпозиция положительного псевдопотенциала и отрицательного постоянного потенциала дают в результате неглубокую потенциальную яму, слабо удерживающую заряженные частицы, что сопровожда-

ется в свою очередь большой амплитудой секулярного движения ионов. В результате этой разницы в аксептансах условия прохождения ионного пучка в плоскостях XZ и YZ также различны. Это означает, что квадрупольный масс-анализатор может вносить свой вклад в дискриминации масс-спектрометра, если фазовый объем сформированного источником ионного пучка (эмиттанс пучка) не будет правильно ориентирован и не будет полностью вписан в указанные сечения его аксептанса. Как уже говорилось, наилучшее совмещение эмиттанса пучка с аксептансом является условием одновременно и максимального пропускания ионного пучка (чувствительности) и условием минимизации дискриминаций, вносимых масс-анализатором [7]. Из сравнений рис. 6 (аксептанс квадрупольного масс-анализатора) и рис. 1–4 видно, что это условие можно выполнить, правильно ориентируя знаки постоянных напряжений на стержнях масс-анализатора по отношению к магнитному полю источника ионов, с учетом несимметрии ионного пучка, выходящего из источника ионов.

### ВЫВОДЫ

1. В квадрупольном масс-спектрометре дискриминации ионов по массе достаточно велики и связаны как с начальными кинетическими энергиями ионов, так и с магнитным полем, используемым для фокусировки пучка ионизирующих электронов.

2. Для уменьшения дискриминаций из-за влияния начальных кинетических энергий фрагментных ионов следует использовать достаточно высокие вытягивающие напряжения в области ионизации.

3. Для уменьшения дискриминаций, связанных с влиянием магнитного поля источника ионов и асимметрией области ионизации, следует ориентировать стержни масс-анализатора таким обра-

зом, чтобы наилучшим образом вписать эмиттанс пучка ионов в аксептанс масс-анализатора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Барнард Дж.* Современная масс-спектрометрия / Под ред. В.Н. Кондратьева, перевод В.Н. Васильева, А.В. Дубровина, В.Л. Тальрозе. М.: ИЛ, 1957. 420 с.
2. *Галль Л.Н.* Об отборе ионов из источника ионов масс-спектрометра // ЖТФ. 1977. Т. 47, № 10. С. 2198–2203.
3. *Тауберт Р.* Кинетические энергии осколочных ионов // Сб. "Успехи масс-спектрометрии". М.: ИЛ, 1963. С. 482–495.
4. *Галль Л.Н., Хасин Ю.И.* О проблеме дискриминаций по массе в источнике ионов с ионизацией электронным ударом // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 2. С. 66–72.
5. *Галль Л.Н., Лебедев Г.В.* Искажение аксептанса ионизационной камеры под влиянием магнитного поля источника ионов // ЖТФ. 1978. Т. XLVIII. С. 608–610.
6. *Manura D.J., Dahl D.A.* SIMION™ 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab., 2006.
7. *Бердников А.С., Галль Л.Н., Хасин Ю.И.* Методика согласования источника ионов статического масс-спектрометра с анализатором // Научное приборостроение. 2001. Т. 11, № 4. С. 28–34.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
г. Санкт-Петербург*

Контакты: *Галль Лидия Николаевна,  
lmgall@narod.ru*

Материал поступил в редакцию 27.07.2011.

## MASS DISCRIMINATION IN QUADRUPOLE MASS SPECTROMETER WITH THE ELECTRON IMPACT IONIZATION

V. B. Almazov, A. D. Andreeva, L. N. Gall, T. V. Pomozov

*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

The factors responsible for mass discrimination in quadruple mass spectrometry with the electron impact ionization were analyzed using mathematical modeling methods. The ways of mass discrimination minimization in ion sources are considered

*Keywords:* quadruple mass spectrometer, electron impact, mass discrimination