

УДК 621.384.8

© Н. В. Краснов, А. Ф. Кузьмин

ЗАВИСИМОСТЬ ДИСКРИМИНАЦИИ ПО МАССАМ В КВАДРУПОЛЬНОМ МАСС-АНАЛИЗАТОРЕ С ПРЕДФИЛЬТРАМИ ОТ НАЧАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ИОНОВ

Экспериментально определено соотношение интенсивностей ионных пиков в масс-спектре перфтортрибутиламина в интервале массовых чисел 31–502 а.е.м., полученном при работе с небольшим квадрупольным масс-анализатором с предфильтрами для начальных энергий ионов 2.5, 3.2, 4.6 и 6 эВ. Показано, что с увеличением энергии ввода ионов в масс-анализатор дискриминация по тяжелым массам уменьшается. В частности, отношение интенсивности ионного пика с массовым числом 502 а.е.м. к интенсивности ионного пика с массовым числом 69 а.е.м. увеличивается в 5.6 раза при увеличении начальной энергии ионов от 2.5 до 6 эВ. При этом наблюдалось снижение разрешающей способности на массе 502 а.е.м. от $R_{0,1} = 590$ до $R_{0,1} = 375$ и возрастание абсолютной интенсивности ионного пика с массовым числом 502 а.е.м. в 10.4 раза.

Кл. сл.: квадрупольный масс-анализатор, предфильтры, дискриминация по массам, начальная энергия ионов

ВВЕДЕНИЕ

Использование предфильтров в квадрупольных масс-анализаторах позволяет уменьшить потери ионов во входном краевом поле и дает возможность работать с ионными пучками более низких энергий [1–3]. Снижение скорости ионов вдоль оси масс-анализатора приводит при прочих равных условиях к увеличению разрешающей способности, т. к. ионы более медленно дрейфуют вдоль поля анализатора и подвергаются воздействию большего числа разделительных циклов высокочастотного поля.

Однако снижение входной энергии ионов, приводящее к возрастанию разрешающей способности, одновременно ведет к снижению чувствительности как из-за ужесточения процесса селекции ионов по массам в поле анализатора, так и из-за процессов, которые имеют место во входном краевом поле анализатора при наличии предфильтров [3–5].

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты измерения относительной интенсивности ионных пиков в масс-спектре перфтортрибутиламина в диапазоне массовых чисел 31–502 а.е.м. для четырех значений начальной энергии ионов в интервале энергий 2.5–6 эВ, полученные при работе с квадрупольным масс-анализатором, снабженным предфильтрами, имевшем небольшую длину электродов и работавшим на пониженной (менее 1 МГц) рабочей частоте.

ПРИМЕНЕННАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В экспериментах был использован масс-анализатор общей длиной, равной 145 мм, с диаметром электродов 12 мм и классическими предфильтрами. Точность сборки блока электродов анализатора составляла 1.5 мкм, диаметр входного отверстия во входной диафрагме масс-анализатора равен 2.5 мм. Разброс во входном ионном пучке составлял примерно $\pm 10\%$ по энергиям и $\pm 5^\circ$ по углу. Малогабаритный прецизионный ВЧ-генератор работал на частоте 0.921875 МГц и позволял осуществлять развертку масс-спектра в диапазоне массовых чисел 2–520 а.е.м. Выходные ионные токи усиливались вторично-электронным множителем ВЭУ-2А.

В качестве рабочего вещества использовался перфтортрибутиламин. Было выбрано четыре следующих значения начальной энергии, с которой ионный пучок вводился в масс-анализатор: 2.5, 3.2, 4.6 и 6 эВ. Для каждого из этих значений начальной энергии ионов в одних и тех же условиях записывался участок масс-спектра перфтортрибутиламина в интервале массовых чисел 31–502 а.е.м., и по ионным пикам с массовыми числами 31, 69, 131, 219, 264, 414 и 502 а.е.м. определялся уровень дискриминации по массам. За 100 % принималась интенсивность ионного пика с массовым числом 69 а.е.м.

Относительная интенсивность (%) ионных пиков в масс-спектре перфтортрибутиламина в интервале массовых чисел 31–502 а.е.м. в зависимости от начальной энергии ионов

Масса иона, а.е.м.	Энергия ионов			
	2.5 эВ	3.2 эВ	4.6 эВ	6 эВ
31	7.6	6.9	6.3	7.2
69	100	100	100	100
131	23.3	25.8	26.2	26.6
219	12.6	16.3	17.8	18.9
264	2.7	3.8	4.6	5.1
414	0.32	0.66	0.86	1.1
502	0.18	0.48	0.72	1

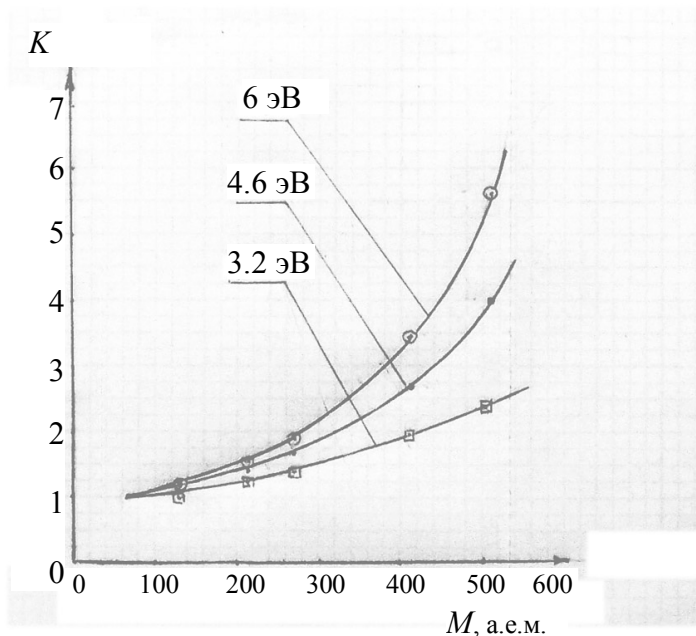


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности K ионных пиков различных масс в масс-спектре перфтортрибутиламина при начальных энергиях ионов, равных 3.2, 4.6 и 6 эВ, по сравнению с их относительной интенсивностью при начальной энергии ионов, равной 2.5 эВ

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

В таблице представлены результаты измерений относительной интенсивности ионных пиков в масс-спектре перфтортрибутиламина в интервале массовых чисел 31–502 а.е.м, полученные соответственно при начальной энергии ионов, равной 2.5, 3.2, 4.6 и 6 эВ. Из таблицы видно, что с ростом начальной энергии ионов интенсивность пиков тяжелых ионов по отношению к опорному пику с массовым числом 69 а.е.м. возрастает, причем чем тяжелее ион, тем больше возрастание интенсивности.

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие уровни уменьшения дискриминационных

эффектов по тяжелым массам в масс-спектре перфтортрибутиламина при увеличении начальной энергии ионов. Коэффициент K определен, как

$$K = \frac{(I_M/I_{69})_{U \text{ эВ}}}{(I_M/I_{69})_{2.5 \text{ эВ}}},$$

и показывает, во сколько раз на каждой из масс при начальной энергии ионов U , равной 3.2, 4.6 и 6 эВ, улучшается соотношение интенсивности ионного пика данной массы по отношению к интенсивности базового ионного пика с массовым числом 69 а.е.м. по сравнению с этим соотношением при начальной энергии ионов, равной $U = 2.5$ эВ.

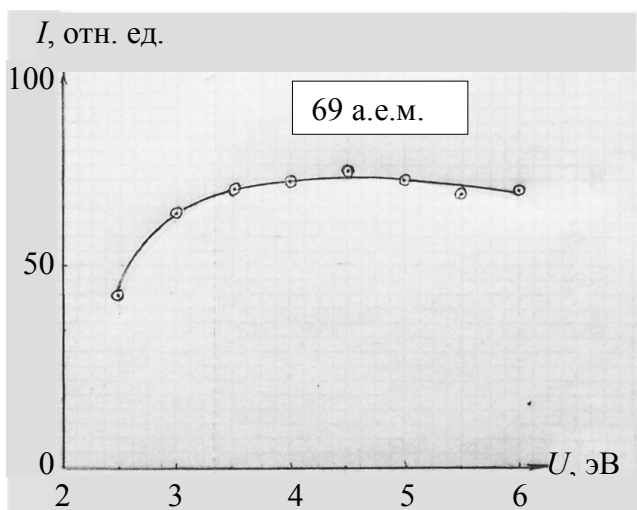


Рис. 2. Зависимость интенсивности I ионного пика с массовым числом 69 а.е.м. от начальной энергии ионов

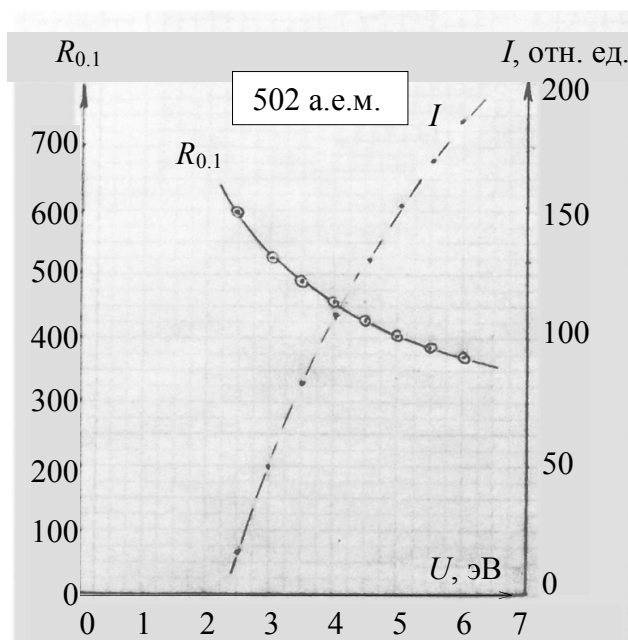


Рис. 3. Зависимость интенсивности I ионного пика с массовым числом 502 а.е.м. и разрешающей способности $R_{0.1}$ на массе 502 а.е.м. от начальной энергии ионов

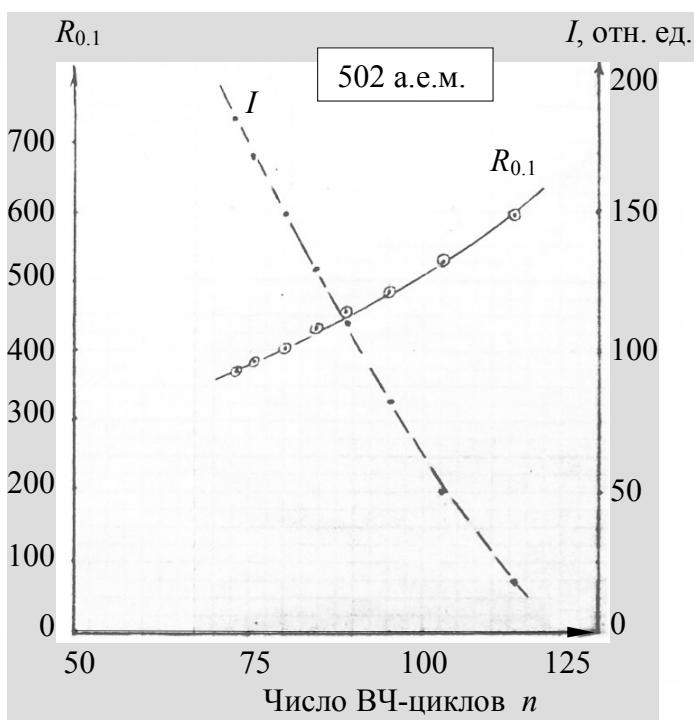


Рис. 4. Зависимость интенсивности I ионного пика с массовым числом 502 а.е.м. и разрешающей способности $R_{0.1}$ на массе 502 а.е.м. от числа n высокочастотных циклов, которые испытывают ионы, проходя рабочее поле масс-анализатора

На рис. 2 приведена в относительных единицах зависимость интенсивности ионного пика с массовым числом 69 а.е.м. от начальной энергии ионов. Из полученных результатов следует, что в ин-

тервале энергий от 3 до 6 эВ интенсивность этого пика изменяется слабо. Однако при энергиях 2.5 эВ и менее наблюдается падение интенсивности этого пика, что связано с гибелью ионов таких

энергий в области входного поля анализатора [5]. В интервале энергий 4.5–6 эВ наблюдаются одновременно небольшие колебания амплитуд рассматриваемого ионного пика, слабое снижение его интенсивности и ухудшение формы пика с ростом энергии ионов. Это обусловлено процессом формирования пика при слишком малом числе колебаний, которое испытывают ионы при прохождении поля анализатора [6].

На рис. 3 представлены кривые для ионных пиков 502 а.е.м., характеризующие возрастание интенсивности и одновременное снижение разрешающей способности при изменении начальной энергии ионов от 2.5 до 6 эВ с шагом 0.5 эВ. На рис. 4 представлены те же кривые, но начальная энергия ионов пересчитана в число разделительных циклов высокочастотного поля, которое испытывает ион с массовым числом 502 а.е.м., проходя рабочее поле анализатора.

Из приведенной таблицы и рисунков следует, что дискриминация по массам может быть уменьшена в разы, если повышать начальную энергию ионов. Чем тяжелее масса, тем резче дискриминация по массам зависит от начальной энергии ионов. Однако это ведет при небольшой длине рабочего поля анализатора и пониженной частоте ВЧ-напряжения к существенному снижению разрешающей способности. Так, при увеличении начальной энергии ионов от 2.5 до 4.6 эВ

относительная интенсивность ионных пиков с массовым числом 131 а.е.м. возрастала в 1.1 раза, с массовым числом 219 а.е.м. — в 1.4 раза, с массовыми числами 264, 414 и 502 а.е.м. — соответственно в 1.7, 2.7 и 4 раза. В этом случае наблюдалось снижение разрешающей способности на массе 502 а.е.м. от $R_{0.1}=590$ до $R_{0.1}=420$ и возрастание абсолютной интенсивности пика с массовым числом 502 а.е.м. в 7.8 раза. При возрастании начальной энергии ионов от 2.5 до 6 эВ повышение интенсивности ионного пика с массовым числом 131 а.е.м. по отношению к интенсивности ионного пика с массовым числом 69 а.е.м. составляло 1.1 раза, а ионных пиков с массовыми числами 219, 264, 414 и 502 а.е.м. — соответственно 1.5, 1.9, 3.4 и 5.6 раза. При этом на массе 502 а.е.м. абсолютная интенсивность ионного тока возрастала в 10.4 раз при снижении разрешающей способности примерно в 1.6 раза от $R_{0.1}=590$ до $R_{0.1}=375$.

На рис. 5 приведена серия циклических записей участка масс-спектра перфтортрибутиламина в интервале массовых чисел 502–503 а.е.м., в которой ионные пики записаны при начальной энергии ионов, равной 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 5.5 и 6 эВ. Серия иллюстрирует интенсивность, разрешающую способность и форму ионных пиков при каждой из начальных энергий ионов.

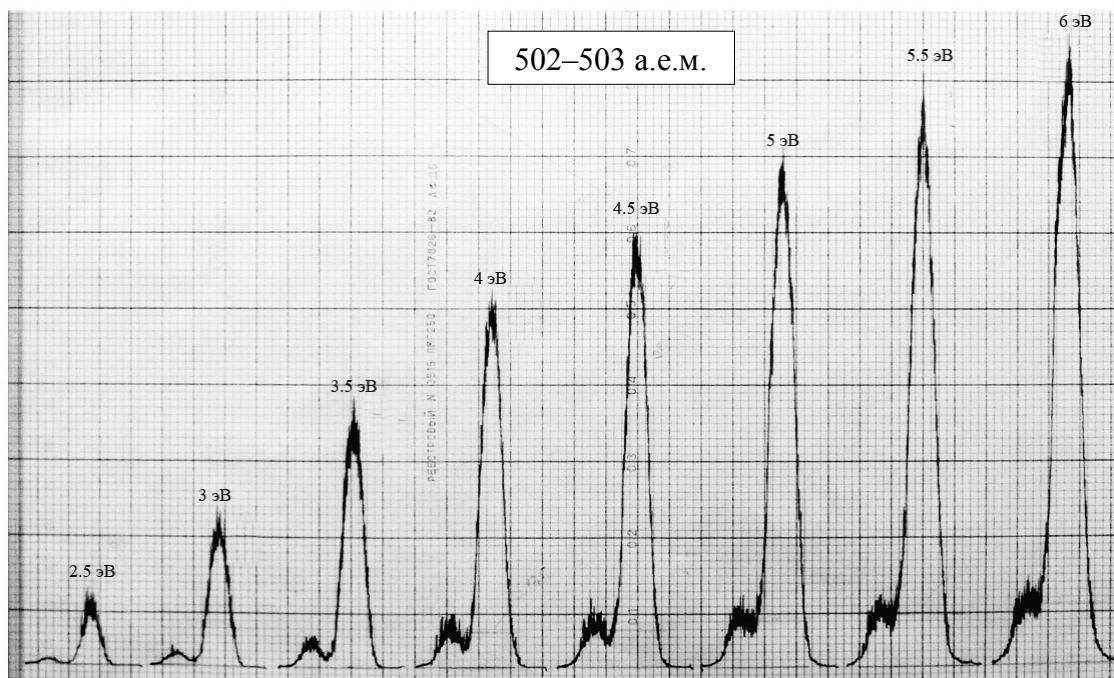


Рис. 5. Серия циклических записей участка масс-спектра перфтортрибутиламина в диапазоне массовых чисел 502–503 а.е.м., в которой ионные пики записаны в интервале энергий 2.5–6 эВ с шагом 0.5 эВ

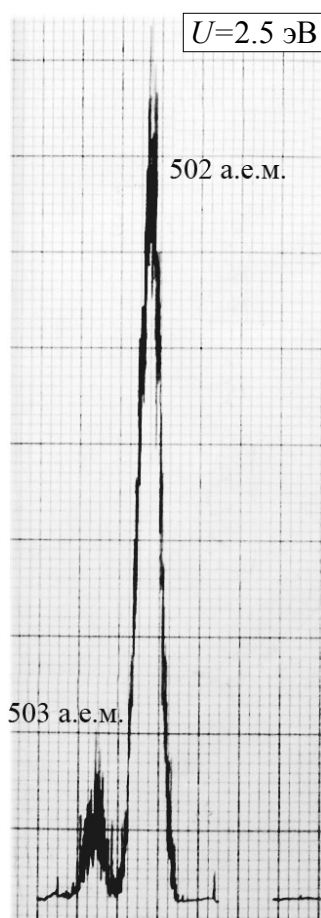


Рис. 6. Участок масс-спектра перфтортрибутиламина в области массовых чисел 502–503 а.е.м., записанный на чувствительной шкале регистрирующего устройства

На рис. 6 приведена запись того же участка масс-спектра при начальной энергии ионов, равной 2.5 эВ, выполненная на более чувствительной шкале регистрирующего устройства, иллюстрирующая качество разделения ионных пиков с массовыми числами 502 и 503 а.е.м.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует, что в квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами дискриминация по тяжелым массам сильно зависит от начальной энергии ионов, причем чем тяжелее ион, тем резче эта зависимость. При увеличении начальной энергии ионов дискриминация по тяжелым массам может быть существенно уменьшена (в разы). Однако при этом имеет место снижение разрешающей способности.

Для условий масс-анализатора, использованного в настоящей работе, имевшего электроды диаметром $\varnothing 12 \text{ мм}$, протяженность двумерного рабочего поля анализатора порядка 100 мм и работавшего на частоте менее 1 МГц (в нашем случае $\sim 920 \text{ кГц}$), были получены следующие дискриминационные характеристики.

В диапазоне массовых чисел 31–502 а.е.м. при последовательном возрастании начальной энергии ионов от 2.5 эВ до 3.2, 4.6 и 6 эВ отношение интенсивности ионного пика с массовым числом 131 а.е.м. к интенсивности ионного пика с массовым числом 69 а.е.м. возрастало примерно в 1.1 раза и далее оставалась практически постоянным, тогда как относительное возрастание интенсивности ионного пика с массовым числом 264 а.е.м. составляло соответственно 1.4, 1.7 и 1.9 раза, а относительное возрастание интенсивности ионного пика с массовым числом 502 а.е.м. составляло соответственно 2.3, 4 и 5.6 раза.

Оптимальная начальная энергия ионов для указанного масс-анализатора, обеспечивающая коммерческие уровни разрешающей способности, чувствительности и дискриминации по массам в диапазоне массовых чисел 31–502 а.е.м., лежала в пределах 3.5–4.5 эВ.

Дальнейшее улучшение указанных выше характеристик рассмотренного масс-анализатора требует перехода к большему числу разделительных циклов и управлению начальной энергией ионов в ходе развертки масс-спектра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul W., Reinhard H.P., Von Zahn. Das elektrische massenfilter als massenspektrometer und isotopentrenner // Zeitschrift für Physik. 1958. Bd 152. S. 143–182.
2. Brubaker W.M. Mass filter with one or more rod electrodes, separated into a plurality of insulated segments. Patent US 3371204, 1968.
3. Dawson P.H. Quadrupole mass spectrometry and its applications. Elsevier Scientific Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1976.
4. Ardar Technologies. Technical Note TN 3004 B. 2004. URL: (<http://www.ardaratech.com>).
5. Краснов Н.В., Кузьмин А.Ф., Арсеньев А.Н. Дискриминация по массам в квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами при различных уровнях разрешающей способности // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, № 4. С. 65–69.
6. Pedder R.E. Peak shapes at various ion energies. URL: (http://www.ardaratech.com/info/document-library/doc_download/16-ra-2011a-practical-quadrupole-theory-peak-shapes-at-various-ion-energies).

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

Контакты: Кузьмин Александр Фёдорович,
Star2361@mail.ru

Материал поступил в редакцию 1.11.2011.

DEPENDENCE OF DISCRIMINATION ON MASSES IN THE QUADRUPOLE MASS-ANALYZER WITH PREFILTERS ON ION INITIAL ENERGY

N. V. Krasnov, A. F. Kuzmin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg

Experimentally the relation of peak intensities in perfluorine tributylamine mass spectrum within the range of mass numbers 31–502 a.e.m. obtained in a work with a small quadrupole mass-analyzer with prefilters for ion initial energies 2.5, 3.2, 4.6 and 6 eV was determined. Discrimination on heavy masses was shown to decrease with the increase of ion energy input in a mass-analyzer. In particular, the relation of ion peak intensity with a mass number 502 a.e.m. to intensity ion peak with a mass number 69 a.e.m. increases 5.6 times with the increase of ion initial energy from 2.5 to 6 eV. Decrease of resolving capacity on mass 502 a.e.m. from $R_{01} = 590$ to $R_{01} = 375$ and increase of absolute intensity of the ion peak with a mass number 502 a.e.m. was observed.

Keywords: quadrupole mass-analyzer, prefilter, discrimination on masses, ion initial energy