

РАДИОЧАСТОТНЫЙ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ МАСС-АНАЛИЗАТОР ИОНОВ С МАЛЫМ РАССТОЯНИЕМ МЕЖДУ ПЛАНАРНЫМИ ДИСКРЕТНЫМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

© 2022 г. Е. В. Мамонтов^а, З. Ф. Громова^б, В. Н. Двойнин^а,
Р. Н. Дятлов^{а,*}, А. Г. Шевяков^а

^а Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина
Россия, 390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1

^б Рязанский государственный медицинский университет им. академика И.П. Павлова
Россия, 390026, Рязань, ул. Высоковольтная, 9

*e-mail: kaitp@list.ru

Поступила в редакцию 06.07.2021 г.

После доработки 07.08.2021 г.

Принята к публикации 13.08.2021 г.

Рассмотрен метод масс-разделения ионов по времени пролета в двумерном линейном высокочастотном поле с возвратным дрейфом по одной координате и малыми колебаниями по другой координате. Равномерное движение ионов в направлении отсутствия поля обеспечивает пространственное разделение входов и выходов анализатора. За счет сокращения расстояния между планарными дискретными электродами разрешение возросло в 2 раза. Разработан и исследован экспериментальный образец анализатора с разрешением 550.

DOI: 10.31857/S0032816222010074

ВВЕДЕНИЕ

Времяпролетное разделение ионов по удельному заряду m/e (m – масса иона, e – его заряд) в радиочастотных линейных электрических полях, образуемых ионно-оптическими системами (и.о.с.) с планарными дискретными электродами, является эффективным средством высокоскоростного и точного микроанализа вещества [1–3]. В работах [4–6] дано теоретическое обоснование использования быстроосциллирующих полей с линейной возвращающей силой для времяпролетного (TOF) разделения частиц по отношению e/m , а в работе [1] приведены результаты экспериментальных исследований опытного образца радиочастотного времяпролетного масс-спектрометра (TOF MS RF – Time-of-flight Mass Spectrometry Radio Frequency) с планарными дискретными электродами. Теория и эксперимент показали возможность использования технологии планарных дискретных электродов с распределенными резисторно-емкостными делителями напряжения для создания серийных TOF MS RF для рутинных анализов с разрешением до 10^3 и скоростью сканирования 10^4 – 10^5 атомных единиц массы/с (а.е.м./с). Разработанная в работе [2] модель TOF MS RF имеет ограничения по разрешению из-за особенностей конструкции масс-анализа-

тора. Минимальное расстояние $2x_a = 2x_0$, где x_0 – начальная координата ионов [2], между входной и выходной щелями анализатора соответственно, начальные $-x_0$ и конечные x_0 координаты ионов ограничены размерами по оси X ионного источника и вторичного электронного умножителя (в.э.у.). Реально достижимое минимальное расстояние составляет $2x_a = 20$ мм, что соответствует начальным координатам $x_0 = -10$ мм и размеру анализатора $x_a = 18$ мм. При этом происходит заметная расфокусировка ионов и разрешение не превышает $R_{0,5} < 300$ ($R_{0,5} = m/\Delta m$, где Δm – ширина массового пика, определенного по уровню 0.5). Кроме того, от размера x_a зависит геометрический параметр анализатора $r_0 = \sqrt{2x_a y_a}$, рост которого требует увеличения амплитуды высокочастотного питающего напряжения. Поэтому для усовершенствования TOF MS RF параметр x_a анализатора необходимо уменьшать. Вариантом решения этой проблемы является расположение входной и выходной щелей на оси Z анализатора. В этом случае реализуются минимальные начальные координаты ионов $x_0 \approx 0$ и минимальный размер x_a и.о.с. Разработке метода TOF MS RF с дрейфом ионов по осям Y и Z посвящена данная работа.

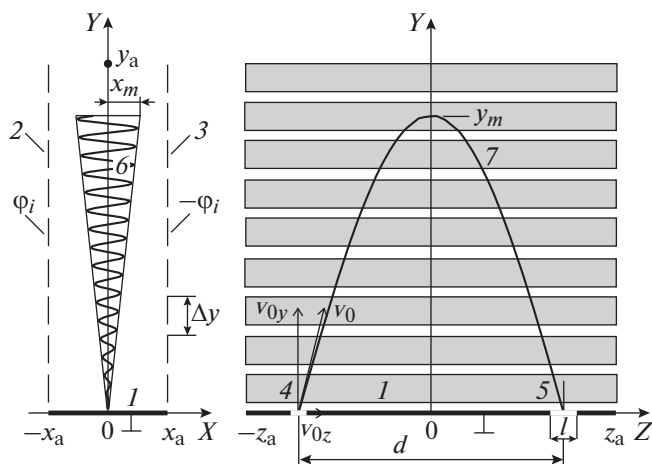


Рис. 1. Ионно-оптическая система радиочастотного масса-анализатора с дрейфом ионов по осям Y и Z . 1 – плоский заземленный электрод с щелями 4 для ввода и 5 для вывода ионов; 2, 3 – планарные дискретные электроды; 6, 7 – траектории движения ионов в плоскостях $z = z_0$ и $x = x_0$.

1. ВРЕМЯПРОЛЕТНЫЙ РАДИОЧАСТОТНЫЙ МАСС-АНАЛИЗАТОР С ДРЕЙФОМ ИОНОВ ПО ОСЯМ Y И Z

Рассмотренный в работе [1, 2] метод TOF MS RF предполагает дрейф ионов во время масс-анализа по координатам x и y . При этом за время t_A анализа иона с массой m [2] по оси X происходит изменение знака начальной координаты x_0 , а по оси Y возвратный дрейф ионов от начальной координаты $y_0 = 0$. При этом поле по оси Z отсутствует и движение в этом направлении происходит с тепловыми скоростями $v_{0z} = v_T$. Ввиду малых скоростей v_T движения ионов по оси Z в этом случае не оказывает заметного влияния на процесс масс-анализа. Смена знака координаты $-z_0$ в цикле анализа на z_0 обеспечивает пространственное разделение устройств ввода и регистрации ионов. В предлагаемом анализаторе разделение устройств ввода-вывода ионов осуществляется по оси Z и начальные координаты по оси X могут быть малыми, $x_0 \approx 0$. Поскольку поле вдоль оси Z отсутствует, движение ионов в этом направлении может быть только за счет начальной скорости v_{0z} , которую они получают при вводе в анализатор.

Схема и.о.с. масс-анализатора с устройством ввода ионов, реализующая этот режим, представлена на рис. 1.

Планарные электроды (1 – заземленный и 2, 3 – с дискретно-линейными распределениями на них высокочастотных напряжений $u_i = -u_i = \Delta u \cos \omega t$, где $\Delta u = V/n$, V и ω – амплитуда и частота питающего напряжения, n – число дискретных элементов электродов, $i = 1, 2, \dots, n$) создают в рабочей

области и.о.с. $|x| < (x_a - \Delta y)$, $y < (y_a - x_a)$, $|z| < (z_a - x_a)$ двумерное высокочастотное поле с распределением потенциала

$$\varphi(x, y) = \frac{2V}{r_0^2} xy \cos \omega t. \quad (1)$$

Движение ионов в поле потенциала (1) описывается системой уравнений [7]

$$\begin{cases} \frac{d^2 x}{dt^2} - \frac{q\omega^2}{4} y \cos \omega t = 0, \\ \frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{q\omega^2}{4} x \cos \omega t = 0, \end{cases} \quad (2)$$

где $q = 4eV/r_0^2 \omega^2 m$ – параметр Маттье.

Решение системы уравнений (2) является полигармоническим с частотами $\omega \pm r\Omega_s$, где $r = 0, \pm 1, \pm 2$, а $\Omega_s = \sqrt{2eV}/r_0^2 \omega m$ – секулярная частота. Амплитуды гармоник $C_{\pm 2r}$ с ростом номера r быстро убывают. При $q < 0.3$ колебания ионов приближенно можно описывать гармоническими функциями с секулярной частотой

$$\begin{aligned} x(t) &\approx x_0 \cos \Omega_s t + \frac{v_{0x}}{\Omega_s} \sin \Omega_s t, \\ y(t) &\approx y_0 \cos \Omega_s t + \frac{v_{0y}}{\Omega_s} \sin \Omega_s t, \end{aligned} \quad (3)$$

где x_0, y_0 и v_{0x}, v_{0y} – начальные координаты и скорости ионов по осям X и Y .

В рассматриваемом режиме ионы вводятся в анализатор с начальными параметрами $x_0 \approx 0, y_0 = 0, z = z_0$ и $v_{0x} = v_T$. Скорости v_{0y} и v_{0z} по осям Y и Z задаются в ускорителе ионов. При этом в первом приближении можно считать, что

$$\begin{aligned} x(t) &\approx 0, \\ y(t) &\approx \frac{v_{0y}}{\Omega_s} \sin \Omega_s t, \\ z(t) &= v_{0z} t. \end{aligned} \quad (4)$$

За половину периода секулярной частоты $t_A = T_s/2 = \pi/\Omega_s$ ионы по оси Y совершают в квадратурном высокочастотном поле возвратный дрейф, а по оси Z – равномерное движение со скоростью v_{0z} . Скорость v_{0y} в направлении возвратного дрейфа Y определяется размером y_a и.о.с.: $v_{0y} < \Omega_s y_a$, а в направлении оси Z расстоянием d между входной щелью и выходным окном в.э.у. $v_{0z} = \pi d/\Omega_s$.

Из формулы (4) следует, что во время дрейфа координаты ионов по оси Y изменяются незначи-

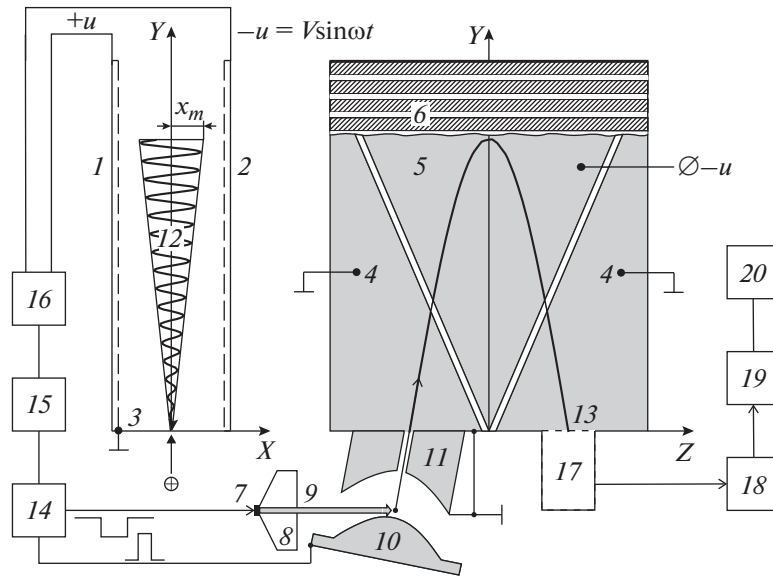


Рис. 2. Структурная схема экспериментального TOF радиочастотного масс-анализатора ионов с дрейфом ионов по осям Y и Z . 1, 2 – планарные дискретные электроды; 3 – планарный заземленный электрод с щелью для ввода ионов; 4 и 5 – металлизации обратных поверхностей заземленных и с высокочастотным потенциалом электродов; 6 – металлизации дискретных поверхностей электродов; 7 – катод электронного источника; 8 – фокусирующий электрод; 9 – цилиндрический поток ионизирующих электронов; 10, 11 – гиперболические электроды – ускорители ионов; 12 – траектории ионов; 13 – полупрозрачное окно для вывода ионов на регистрацию; 14 – генератор импульсов ионизации и ускорения; 15 – устройства управления; 16 – высокочастотный генератор; 17 – в.э.у.; 18 – широкополосный усилитель; 19, 20 – осциллограф и п.э.в.м.

тельно, а их скорости равны тепловым, $v_x \approx v_T$. Поэтому параметр x_a планарной и.о.с. может быть минимизирован при условии $x_a \geq \Delta y + x_m$, где $x_m = qy_a/2$ – амплитуда высокочастотных составляющих колебаний по оси X (рис. 2).

Поле по оси Z отсутствует, и ионам в этом направлении необходимо задать начальную скорость v_{0z} . Для этого ось Y симметрии ускорителя в плоскости YZ наклоняется относительно оси Y анализатора на малый угол

$$\alpha = \arctg \frac{d}{\pi y_a} \approx \frac{d}{\pi y_a}. \quad (5)$$

В этом случае ионы за время t_A возвратного дрейфа по оси Y переместятся по оси Z от входной щели до входного окна в.э.у.

Из-за разброса начальных координат Δy ионы в ускорителе приобретают различные энергии. Их допустимый диапазон определяется выражением

$$\frac{W_{0y \max}}{W_{0y \min}} = \left(\frac{1 + l/2d}{1 - l/2d} \right)^2, \quad (6)$$

где l – размер входного окна в.э.у. по оси Z .

Максимальная энергия ввода ионов ограничена размером анализатора y_a :

$$W_{0y \max} = \frac{l^2 V^2 y_a^2}{r_0^2 \omega^2 m}. \quad (7)$$

Диапазон энергий $\Delta W = W_{0y \max} - W_{0y \min}$ ограничивает разброс начальных координат ионов в ускорителе:

$$\Delta y = \frac{r_0^2 \Delta W}{l U_y y_0}. \quad (8)$$

В качестве ускорителя в ионном источнике используется гиперболический конденсатор (рис. 3), осуществляющий временную фокусировку на входе анализатора пакета ионов с разбросом Δy начальных координат [6]. Ионы 3 образуются с начальными координатами $y_0 \approx 0.9r_{01}$ и тепловыми скоростями v_T в бесполовом пространстве ускорителя под действием цилиндрического, диаметром Δy , пучка ионизирующих электронов. Время ионизации составляет $t_{и} = (0.01 \dots 0.03) T$, где T – длительность одного цикла анализа. Далее к электроду 1 прикладывается короткий, длительностью t_y и амплитудой U_y , импульс ускорения $p = U_y t_y$, под действием которого ионы ускоряются в направлении входной щели 5. При постоянном p скорости $v_{0y} \sim 1/m$, приобретаемые ионами в ускорителе, согласуются с требуемой зависимостью скорости от массы на входе анализатора.

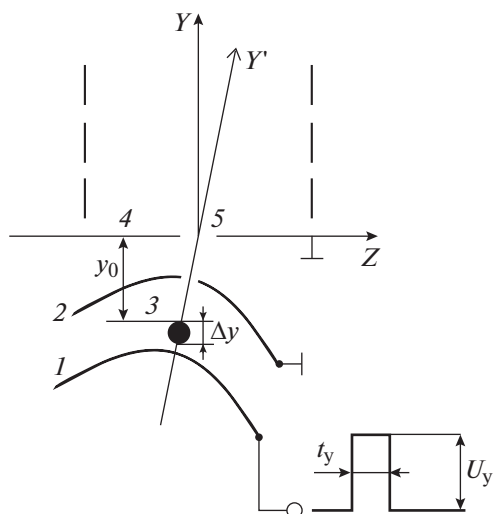


Рис. 3. И.о.с. ускорителя ионов. 1, 2 – гиперболические электроды с $r_{01} \approx 2r_{02}$; 3 – область образования ионов; 4 – заземленный электрод анализатора с входной щелью 5.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ TOF MS RF С ВОЗВРАТНЫМ ДРЕЙФОМ В ЛИНЕЙНОМ ВЫСОКОЧАСТОТНОМ ПОЛЕ И ДРЕЙФОМ В БЕСПОЛЕВОМ ПРОСТРАНСТВЕ ОТ ВХОДА К ВЫХОДУ АНАЛИЗАТОРА

Для оценки эффективности времяпролетного разделения заряженных частиц в линейном по осям X и Y высокочастотном поле с дрейфом ионов в бесполево по оси Z пространстве был разработан и исследован экспериментальный TOF MS RF, структурная схема которого приведена на рис. 2. Ионно-оптическая система, формирующая в рабочей области $|x| < (x_a - \Delta y)$, $y < (y_a - x_a)$ и $|z| < (z_a/2 - x_a)$ высокочастотное поле (1), состоит из планарных электродов 1–3, расположенных в плоскостях $x = \pm x_a$ и $y = 0$. На рис. 2 серым цветом показана металлизация обратных сторон дискретных электродов 1, 2 размером 140×100 мм по осям Y и Z , которые соответственно выполнены на диэлектрических пластинах толщиной 1 мм нанесением на их рабочие и обратные поверхности металлизаций: на рабочие поверхности в виде параллельных оси Z полосок б шириной 1.9 мм с зазором между полосками 0.1 мм, а на обратной поверхности в форме треугольников 4, 5. Между поверхностями 4 и 5 электродов 1 и 2 приложены противофазные высокочастотные напряжения с амплитудой $V = 0.1–0.2$ кВ и частотой $f = 1$ МГц. Основанием и.о.с. является плоский заземленный электрод размером 19×100 мм с щелью 3 размером 4×1 мм для ввода и полупрозрачным окном 13 размером 10×20 мм для вывода ионов. Под действием высокочастотного питающего напряжения от генератора 16 в рабочей области анализатора $|x| < 7.5$ мм, $0 \leq y \leq$

≤ 120 мм, $|z| < 42$ мм формируется поле с линейным распределением высокочастотного потенциала по осям X и Y и нулевым потенциалом в оси Z . Анализируемые ионы с начальными координатами $y_0 = -(10 \pm 0.5)$ мм образуются в ускорителе ионного источника под действием цилиндрического пучка электронов 9, формируемого пушкой Пирса 8. Время ионизации задается длительностью ионизирующего импульса $t_{и} = 1–5$ мкс, а энергия ионизации – его амплитудой $U_{и} = 50–100$ В. Затем ионы импульсно ускоряются в линейном поле, образованном гиперболическими электродами 10, 11 с параметрами $r_{01} = 12$ мм, $r_{02} = 6$ мм. Величина импульса ускорения $p = t_y U_y$ устанавливается его длительностью $t_y = 0.1–0.3$ мкс и амплитудой $U_y = 100–500$ В. Ось Y' ускорителя наклонена в направлении оси Z на угол $\alpha = 7.2^\circ$, что обеспечивает движение ионов во время масс-анализа от входной щели к окну в.э.у. Гиперболический ускоритель осуществляет временную фокусировку на входе анализатора ионов только с разбросом Δy начальных координат, но не обеспечивает фокусировку ионов по начальным скоростям. При этом разрешающая способность масс-анализатора ограничивается в источнике ионов величиной

$$R_{и} < \frac{\pi y_a}{y_0} \sqrt{\frac{W_{0y}}{W_T}}, \quad (9)$$

где W_T – тепловая энергия ионов. Для экспериментального TOF MS RF разрешение ограничено величиной $R_{и} = 2500$.

Дрейф ионов в анализаторе в течение времени $t_A = \pi r_0^2 \omega m / \sqrt{2} e V$ завершается их выводом на регистрацию через полупрозрачное окно 13. При расстоянии между щелью и окном $d = 50$ мм и длине окна $l = 20$ мм энергетический диапазон анализируемых ионов составляет $W_{max}/W_{min} = 2.25$.

Минимальная масса (а.е.м.) анализируемых ионов ограничена колебаниями по оси X . Для экспериментального TOF MS RF она определяется соотношением

$$M_{min} = 0.02V. \quad (10)$$

Динамический диапазон системы регистрации ионов из в.э.у. диодного типа 14880, широкополосного усилителя с коэффициентом усиления $K = 60$, цифрового осциллографа и п.э.в.м. составляет 10^3 , минимальная длительность выходных импульсов – 25 нс. С помощью устройства управления 15 устанавливаются параметры высокочастотного питания анализатора, развертки масс и режима регистрации без накопления и с накоплением результатов измерений. Откачка вакуумной системы производилась турбомолекулярным насосом Agilent Technologies TPS-compact. Верхний предел рабочих давлений анализа-

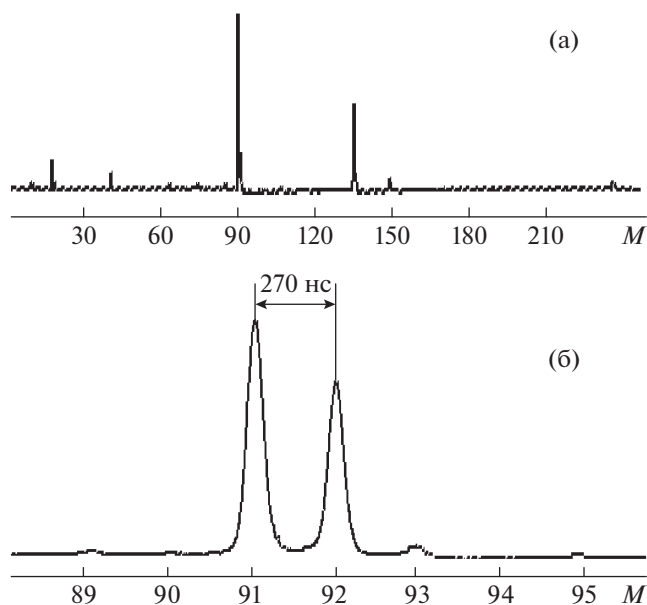


Рис. 4. Обзорный спектр (а) остаточной атмосферы в смеси с толуолом и спектр (б) толуола.

тора составлял $5 \cdot 10^{-5}$ Торр. Трансмиссия ионов близка к 100%.

На рис. 4 приведены спектры смеси остаточного газа в камере после откачки до давления $5 \cdot 10^{-6}$ Торр и напуска толуола до давления $7 \cdot 10^{-6}$ Торр, полученные в экспериментальном TOF MS RF: на рис. 4а – спектр в диапазоне 30–210 а.е.м.; на рис. 4б – фрагмент спектра в диапазоне 89–95 а.е.м. На рис. 4б $\Delta t = 270$ нс – расстояние между массовыми пиками $M = 91$ и $M = 92$, $\Delta t_{0.5} = 50$ нс – длительность массовых пиков по уровню 0.5. Разрешающая способность анализатора с параметрами $r_0 = 48.8$ мм, $x_a = 8.5$ мм, $V = 1$ кВ, $f = 1$ МГц по толуолу составляет $R_{0.5} \approx 550$. Больше в 2 раза разрешение по сравнению с экспериментальным TOF MS RF с дрейфом ионов по осям X и Y достигнуто за счет уменьшения начальных координат ионов с $x_0 = 10$ мм до $x_0 < 2$ мм и увеличения размера y_a и о.с. анализатора со 100 до 140 мм. Уменьшение размера x_a анализатора

также способствовало снижению амплитуды высокочастотного питания и расширению массового диапазона TOF MS RF.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработка TOF MS RF с дрейфом ионов по осям Y и Z является дальнейшим совершенствованием метода времяпролетного разделения заряженных частиц по удельному заряду в квадрупольных быстроосциллирующих полях, образуемых планарными дискретными электродами. Усовершенствование достигнуто изменением направления движения ионов от входа до выхода анализатора. Дрейф в бесполеовом пространстве по оси Z позволил уменьшить более чем в 2 раза размер анализатора по оси X и в 5 раз начальные координаты x_0 ионов. В результате разрешающая способность анализатора повысилась в 2 раза, улучшились его геометрические и конструктивные параметры. Усовершенствованная схема TOF MS RF может быть использована для разработки и внедрения на рынок масс-анализаторов ионов для рутинных анализов с разрешением $R_{0.5} \approx 10^3$ и массовым диапазоном до 10^3 а.е.м.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамонтов Е.В., Гуров В.С., Журавлев В.В., Двойнин В.Н., Дягилев А.А., Грачев Е.Ю., Громова З.Ф. // ПТЭ. 2015. № 4. С. 82. <https://doi.org/10.7868/S0032816215030234>
2. Мамонтов Е.В., Гуров В.С. Радиочастотные времяпролетные масс-анализаторы ионов. М.: Горячая линия – Телеком, 2012.
3. Мамонтов Е.В. Патент на изобретение 2497226 РФ. Класс МПК H01J 49/22 // Оpubл. 27.10.2013. Бюл. № 30.
4. Yavor M. // Advances Imaging and Electron Physics. 2010. V. 157. P. 381.
5. Мамонтов Е.В., Кирюшин Д.В. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 8. С. 63.
6. Голиков Ю.К., Краснов Н.В., Бубляев Р.А., Туртия С.Б., Беляев К.А. // Научное приборостроение. 2018. Т. 18. № 4. С. 97.
7. Мак-Лаклан Н.В. Теория и происхождение функций Матге. М: Изд-во иностр. лит-ры, 1953.