

УДК. 621.384.8

ДИНАМИЧЕСКИЕ МАСС-АНАЛИЗАТОРЫ (Обзор)

А.Э. Рафальсон, Л.Н. Озеров

Рассматриваются теоретические основы, некоторые конструктивные особенности и свойства наиболее распространенных динамических масс-анализаторов.

Приведены основные зависимости для инженерных расчетов масс-анализаторов, примеры применения их в отечественных и зарубежных масс-спектрометрах, а также предпочтительные области использования.

I. Введение

В основе масс-спектрального метода анализа лежат следующие процессы:

- ионизация атомов и молекул анализируемых веществ;
- разделение ионов, отличающихся отношением массы к заряду (m/q);
- измерение интенсивностей разделенных групп ионов.

Применимость метода для анализа подавляющего большинства известных веществ и соединений, независимость его от физико-химических свойств исследуемых веществ, относительные быстрота и точность измерений определили широкий диапазон применения масс-спектрометров: от космических исследований до геологии и промышленного технологического контроля, от ядерной физики и изучения элементарных процессов до биологии и медицины [1,2,3].

Можно назвать ряд научных и прикладных областей, в которых масс-спектроскопический метод является основным: это - современный изотопный анализ, определение абсолютного геологического возраста, высокочувствительное течеискание, анализ многокомпонентных органических смесей, изучение процессов ионизации,

исследование ионно-молекулярных реакций, измерение ионного и молекулярного состава верхних слоев атмосферы.

Для решения большого круга других проблем, как, например, определения молекулярной формулы органических соединений, идентификации продуктов химических реакций, изучения взаимодействий ионов с веществом, определения механизма и скорости химических реакций, исследования явлений десорбции, непрерывного контроля технологических процессов и еще многих других исследований масс-спектро스코пия находит широкое применение наряду с оптическим спектральным анализом, хроматографией, газовым анализом и другими методами определения состава и структуры веществ.

Основными характеристиками масс-спектрометра являются решающая способность, чувствительность, стабильность и воспроизводимость, диапазон измеряемых массовых чисел. Однако в ряде конкретных применений не менее важными оказываются такие характеристики, как возможная частота повторения измерений (экспрессность анализа), время, затрачиваемое на ординарный анализ, габариты, потребляемая мощность и др.

Указанные характеристики определяются в основном физической частью масс-спектрометра, состоящей из источника ионов, селекционирующей системы масс-анализатора и приемника.

В источнике ионов осуществляются процессы ионообразования и формирования ионных пучков. Принцип действия источника и его конструктивные особенности определяются типом исследуемых веществ и той информацией, которую необходимо получить при решении конкретной масс-спектральной задачи.

В источниках ионов применяются следующие основные способы ионизации веществ: электронная бомбардировка, поверхностная ионизация, ионизация искрой в вакууме и фотоионизация.

Выбор селекционирующей системы масс-анализатора, в которой осуществляется разделение ионов по отношению массы к заряду, а для однозарядных ионов — по массе, определяется, в основном, постановкой масс-спектральной задачи. Так, например, для исследования состава твердых тел, ионы которых могут быть получены с помощью ионизации искрой в вакууме, необходим масс-анализатор, позволяющий скомпенсировать получаемые при ионизации значительный разброс ионов по энергии, т.е. масс-анализатор с двойной фокусировкой; для исследования ионного и молекулярного состава верхних слоев атмосферы, очевидно, следует применять масс-анализатор, имеющий удовлетворяющие поставке

разрешение, чувствительность и диапазон масс и вместе с тем малые габариты и вес, т.е. радиочастотный квадрупольный или времяпролетный масс-анализатор.

На рис. I приведена классификация наиболее распространенных масс-анализаторов.

В настоящем обзоре рассматриваются масс-анализаторы, в которых для разделения ионов применяются высокочастотные электрические поля: радиочастотный, квадрупольный, омегатронный, времяпролетный и фарвитронный.

Эта группа динамических масс-анализаторов, по-видимому, наиболее перспективна для применения в качестве датчиков состава вещества при автоматизации технологических процессов как вследствие малых габаритов и отсутствия магнитов (радиочастотный, квадрупольный, времяпролетный и фарвитронный анализаторы), так и вследствие возможности совмещения в весьма малом объеме источника ионов, селекционирующей системы и приемника ионов (омегатронный анализатор).

В обзоре приводятся таблицы основных параметров отечественных и зарубежных масс-спектрометров, в которых используются рассматриваемые динамические масс-анализаторы.

II. Радиочастотный масс-анализатор

Принцип действия радиочастотного масс-анализатора основан на разделении ионов по отношению массы к заряду в высокочастотном электрическом поле. Этот принцип был предложен Беннетом [4] и детально теоретически рассмотрен Щербаковой и др. [5,6].

Схема селекционирующей системы типичного пятикаскадного радиочастотного масс-анализатора представлена на рис. 2.

Пучок ионов, образованный в источнике, ускоряется напряжением, приложенным между последней сеткой источника и сетками высокочастотных каскадов 4-18. Как правило, каскады состоят из трех равноотстоящих сеток высокой геометрической прозрачности. На средние сетки каскадов подается напряжение U_1 , изменяющееся с частотой ω , $U_1 = U_0 \sin(\omega t + \theta)$, где θ — начальный фазовый угол.

Полагая скорость ионов v постоянной, можно показать, что увеличение энергии иона в каскаде составляет

$$\Delta W = \frac{qU_0}{sv} \left[\cos \theta - 2 \cos\left(\frac{sv}{\omega} + \theta\right) + \cos\left(2\frac{sv}{\omega} + \theta\right) \right] \quad (1)$$

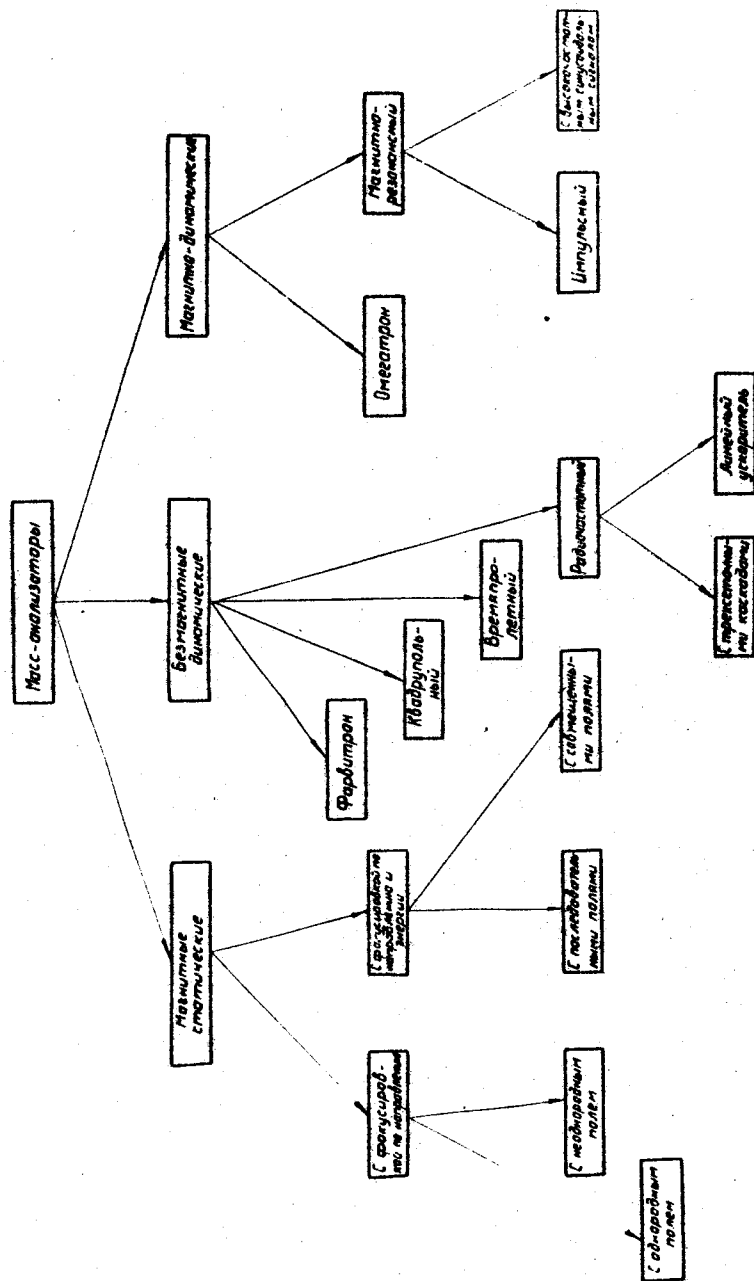


Рис. 1. Классификация масс-анализаторов.

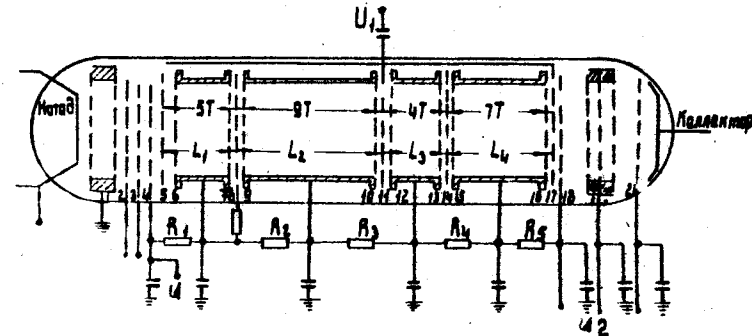


Рис. 2. Схема радиочастотного масс-анализатора.

При рассматриваемом построении анализатора увеличение энергии в каскаде будет максимально лишь при строго определенных значениях $\frac{S\omega}{\theta}$ и θ , а именно: $(\frac{S\omega}{\theta})_0 = 2,34$, $\theta_0 = 46^\circ 26'$.

В дальнейшем принято обозначение $\frac{S\omega}{\theta} = \chi$ и $(\frac{S\omega}{\theta})_0 = \chi_0$. Из соотношения для энергии ионов

$$W = qU = \frac{mv^2}{2}$$

и из формулы $\chi_0 = 2,34$ следует, что масса ионов, получивших максимальное увеличение энергии, пропорциональна $\frac{U}{U_0}$. Тем самым определяются возможные способы развертки масс-спектра: путем изменения ускоряющего ионы напряжения или путем изменения частоты электрического поля.

Для выделения ионов, получивших максимальное увеличение энергии, на пути ионного пучка устанавливается потенциальный барьер, создаваемый напряжением U_2 . Разрешающая способность анализатора зависит от отношения $\frac{U_2}{\Delta U}$, где $\Delta U = \frac{\Delta W}{q}$.

Следует отметить, что разрешающая способность одного селекционирующего каскада не превышает нескольких единиц. Повышение разрешающей способности рассматриваемого анализатора достигается путем применения в нем ряда каскадов. Межкаскадные расстояния L_1 , L_2 и т.д. устанавливаются таким образом, чтобы ионы, получившие прирост энергии в первом каскаде, в последующих также получали максимальный прирост энергии. Указанное условие выполняется тогда, когда за время пролета ионами расстояний L_i

высокочастотное напряжение меняется на целое число периодов.

Практически обычно ограничиваются 3-5 каскадами с общим числом периодов высокочастотного напряжения порядка 25, что обеспечивает получение разрешающей способности около 50 при достаточной чувствительности. При указанных данных сохраняется относительная конструктивная простота анализатора.

Из изложенного выше видно, что параметр X пропорционален $m^{1/2}$, поскольку $v = \left(\frac{2qU}{m}\right)^{1/2}$. Поэтому $\frac{m}{\Delta m} = \frac{X_0}{2\Delta X}$.

Разложение функции $\Delta W(X)$ в ряд около значения $X = X_0$ приводит к следующему выражению для разрешающей способности прибора:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{X_0}{2} \left[\frac{\frac{d^2}{dx^2} \Delta W(X_0)}{2 \Delta W(X_0) \left(1 - \frac{\Delta W(X)}{\Delta W(X_0)}\right)} \right], \quad (2)$$

где $\Delta W(X_0)$ - значение прироста энергии при $X = X_0$;

$\Delta W(X)$ - значение прироста энергии при значениях X , близких к X_0 .

Зависимость (2) показывает, что разрешающая способность повышается при увеличении прироста энергии в каскадах. Формула (2) может быть использована для приближенной оценки разрешающей способности при конкретной конструкции анализатора.

Рассмотрение работы радиочастотного масс-анализатора проводилось при условии постоянства скорости ионов, движущихся вдоль анализатора. Практически это условие выполняется благодаря введению в каждый каскад постоянного тормозящего ионы напряжения, так называемого напряжения смещения, компенсирующего прирост энергии, получаемый ионами. Одновременно напряжение смещения используется для компенсации небольших механических неточностей, допущенных при изготовлении масс-анализатора.

Благодаря отсутствию магнита и простоте конструкции радиочастотного масс-анализатора, его оказалось возможным выполнять в виде электровакуумного прибора небольших габаритов, что обеспечило успешность применения радиочастотного масс-спектрометра для исследования ионного и молекулярного состава верхних слоев атмосферы как в Советском Союзе [7,8], так и за рубежом [9-12]. При исследовании ионного состава атмосферы прибор работает без источника ионов.

Отечественные радиочастотные масс-спектрометры созданы в СКБ аналитического приборостроения АН СССР [13-16]. В табл. I приводятся основные параметры серии отечественных радиочастотных масс-спектрометров.

Таблица I

Параметр	MX6401	MX6402	MX6403	MX6405	MX6407
Диапазон масс (а.е.м.)	I-4 I2-60	I-4 I2-60	I-4 I2-56	I-4 I2-60	I-4 I2-48
Разрешающая способность	45	45	45	45	5 20
Порог чувствительности (тор)	$5 \cdot 10^{-9}$ (Аг)	$5 \cdot 10^{-9}$ (Аг)	$5 \cdot 10^{-9}$ (Аг)	$2 \cdot 10^{-9}$ (Аг)	10^{-11} (Аг и Н ₂)
Динамический диапазон измерений	10^4	10^4	10^4	10^4	$3 \cdot 10^3$ (ионный вариант) 10^5 (нейтральный вариант)
Время развертки одного масс-спектра (сек)	$3 \pm 0,3$	25 ± 3	$3 \pm 0,3$	$3 \pm 0,3$	$2,5 \pm 0,3$
Потребляемая мощность (вт)	6	6	5	5	5
Вес (кг)	3,5	3,5	2,5	2,5	2,0

На рис. 3 показан масс-спектр радиочастотного масс-спектрометра при анализе смеси Н₂, Не, N₂ и Аг.

Радиочастотному масс-анализатору присущи некоторые недостатки. Наличие большого числа металлических поверхностей на пути ионного пучка может служить источником нестабильности при анализе веществ. Характерные для радиочастотного анализатора фоновые токи требуют принятия специальных мер для неискаженной записи результатов [17, 18].

В радиочастотном масс-анализаторе наблюдаются так называемые гармоники, которые представляют собой токи, вызванные ионами, проходящими через анализатор за число периодов, близкое к оптимальному. Прирост энергии этих ионов обычно не превышает 90% от максимального прироста энергии, в связи с чем следует считать, что отношение $\frac{\Delta W(X)}{\Delta W(X_0)}$ в формуле (2) лежит в пределах от 0,9 до 1.

Необходимо отметить, что радиочастотный масс-анализатор может быть выполнен не только по описанной выше схеме, но и с применением других построений каскадов, а также с использованием несинусоидальных высокочастотных полей, однако такие анализаторы не получили в настоящее время практического применения в масс-спектрометрии.

Радиочастотный масс-спектрометр целесообразно применять для молекулярного и изотопного анализа простых газовых смесей в диапазоне 50 - 70 а.е.м.

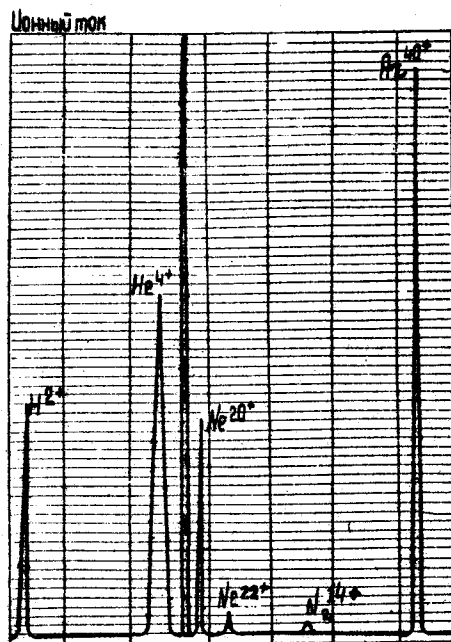


Рис. 3. Масс-спектр смеси H_2, He, Ne, N_2 и Ar .

III. Омегатронный масс-анализатор

Принцип действия омегатронного масс-анализатора основан на разделении ионов по отношению массы к заряду при их движении в совмещенных взаимно перпендикулярных высокочастотном электрическом и постоянном магнитном полях.

Частота вращения ионов с определенным значением m/q в магнитном поле может быть совмещена с частотой электрического поля (циклотронный резонанс), благодаря чему попавшие в резонанс ионы выделяются и регистрируются [19, 20, 21].

На рис. 4 схематически показаны направления полей и траектория движения ионов в омегатронном масс-анализаторе. Ионы образуются с помощью электронной бомбардировки атомов и молекул

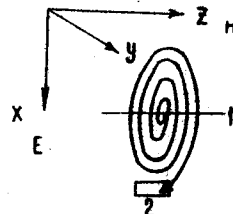


Рис. 4. Траектория движения ионов в омегатронном масс-анализаторе.

вещества вдоль линии I. Дифференциальные уравнения движения ионов в плоскости XY имеет вид:

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \kappa \cdot \sin \omega t + \omega_u \cdot \frac{dy}{dt}, \quad (3)$$

$$\frac{d^2y}{dt^2} = -\omega_u \cdot \frac{dx}{dt},$$

где H - напряженность магнитного поля; $E_0 \omega$ - амплитуда и частота электрического поля;

ω_u - собственная частота вращения ионов в магнитном поле, равная $\frac{qH}{m}$;

$$\kappa = \frac{qE_0}{m}.$$

Решение уравнений (3) может быть получено методом комплексных чисел. Для ионов, собственная частота вращения которых в магнитном поле совпадает с частотой электрического поля, имеет место уравнение:

$$x + iy = (e^{\omega_u t (t - \frac{\theta}{\omega_u})} - 1) \cdot \left[\frac{i \left(\frac{dx}{dt} + i \frac{dy}{dt} \right)}{\omega_u} \right] - \left(\frac{\kappa}{2\omega_u^2} \right) (\omega_u t - \theta - i \cdot e^{i\theta} \cdot \cos \theta) \cdot e^{i\omega_u t} + \frac{i\kappa}{2\omega_u^2} \cdot \cos \omega_u t - \frac{i\kappa}{\omega_u^2} \cdot \cos \theta, \quad (4)$$

где θ - фазовый угол.

Анализ этого уравнения показывает, что резонансные ионы движутся по траектории, близкой к спирали Архимеда.

Из зависимости $\omega_u = \frac{qH}{m}$ следует, что масс-спектр может быть получен путем изменения частоты электрического поля при неизменном магнитном поле, при этом ионы различных масс последовательно попадают в резонанс. Развертка масс-спектра может осуществляться также путем изменения электрического поля E .

Рассмотрение уравнений движения ионов в омегатронном масс-анализаторе дает возможность оценить разрешающую способность $\frac{m}{\Delta m}$, которая пропорциональна выражению $\frac{H^2}{E m}$ и падает по мере увеличения массы регистрируемых ионов, что является одним из недостатков масс-анализатора этого типа.

В ряде работ [22-27] показана возможность осуществления циклотронного резонанса в сравнительно малом объеме и описаны омегатронные масс-спектрометры, предназначенные для измерения парциальных давлений газов в вакуумных устройствах.

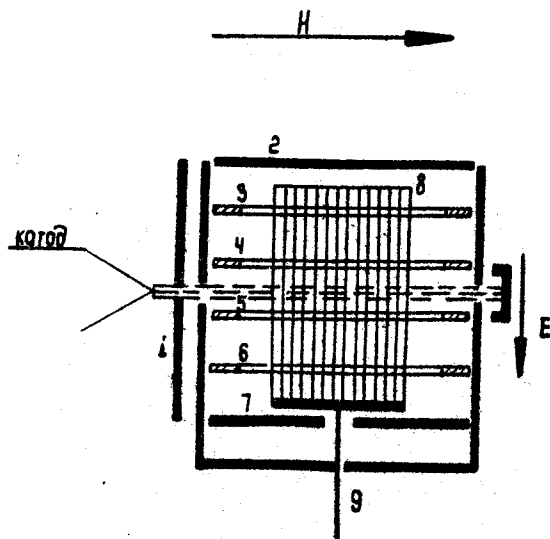


Рис. 5. Схема масс-анализатора прибора МХ4301.

Отечественной приборостроительной промышленностью созданы омегатронные масс-спектрометры ИПО-1 и МХ4301 [28]. Схема масс-анализатора прибора МХ4301 приведена на рис.5. Ионы создаются в центре масс-анализатора с помощью электронного пучка, размеры которого ограничены диафрагмой I. Высокочастотное напряжение прикладывается между пластинами 2 и 7 и выравни-

вается в объеме анализатора пластинами 3, 4, 5 и 6. Резонансные ионы вращаются в области 8 и улавливаются коллектором 9. Прибор МХ4301 имеет следующие основные характеристики: диапазон измеряемых массовых чисел 2-150 м.е., чувствительность около $5 \cdot 10^{-11}$ мм рт.ст. верхний диапазон рабочих давлений 10^{-5} мм рт.ст., разрешающая способность 25 (на массе 25).

Достоинствами омегатронного масс-анализатора являются весьма малый объем, не превышающий, как правило, 10 см^3 , относительно высокая чувствительность и конструктивная простота.

Вместе с тем омегатронный масс-анализатор имеет существенные недостатки: разрешающая способность обратно пропорциональна анализируемой массе, кроме того, нормальная работа анализатора нарушается при повышении давления примерно до 10^{-5} тор, так как длина пути ионов до коллектора становится соизмеримой со средней длиной свободного пробега молекул. Существенным неудобством прибора является также наличие магнита.

Наиболее рациональной областью применения омегатронного масс-спектрометра следует считать измерение парциальных давле-

ний газов в вакуумных системах.

Методика применения омегатрона, предложенная для этих целей Авериной [27], позволяет избежать градуировки прибора по чистым газам, что создает дополнительное удобство в эксплуатации.

Попытки использовать омегатронный прибор в качестве газоанализатора в расширенном диапазоне масс с соответствующим увеличением разрешающей способности не увенчались успехом [29].

Следует отметить, что в последнее время в области измерений парциальных давлений газов в вакуумных системах с омегатроном начинает сравнительно успешно конкурировать так называемый топатрон (линейный радиочастотный ускоритель, впервые разработанный Редхедом), а также квадрупольный масс-анализатор (фактор масс).

В табл. 2 сопоставляются параметры омегатрона и топатрона.

Т а б л и ц а 2

Параметр	Омегатрон	Топатрон
Диапазон давлений (тор)	$5 \cdot 10^{-12} - 1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9} - 10^{-3}$
Диапазон масс (а.е.м.)	1 - 250	2 - 100
Используемые электронные токи (мкА)	1 - 20	10000
Разрешающая способность на уровне 50%	$\frac{3700}{M}$	30 - 40
Коэффициент использования ионного тока	1	10^{-3}

IV. Времяпролетный масс-анализатор

Принцип действия времяпролетного масс-анализатора основан на различии времени пролета пространства, лишенного воздействия заметных электрических и магнитных полей, ионами с различным значением m/q .

Времяпролетный масс-спектрометр был предложен в 1946 г. В.Е. Стефенсом [30]. Первая модель прибора создана в 1948 г. А.Е. Камероном и Д.Ф. Эггерсом [31], которые назвали устройство "велоситроном". Прибор имел низкую разрешающую способность. Близкие по конструкции и параметрам модели в последующем создавались рядом авторов, в частности, Вольфом и Стефенсом [32]. В 1953 г. Н.И. Ионов и Б.А. Мамырин [33] описали оригинальную мо-

дель времяпролетного масс-спектрометра с "вентильной" задержкой. В 1955 г. Г.С. Катценштейн и С.С. Фридлянд [34] сообщили о разработке времяпролетного масс-анализатора, у которого электронный пучок был параллелен направлению ускорения ионов, а система приемника аналогична [33]. Обобщенная теория времяпролетного масс-анализатора разработана в СССР Н.И. Ионовым, Е.И. Агмешевым и Б.А. Мамыриным [35, 36, 37] и в США В. Уайли и К.Г. Маклареном [38].

Схематически времяпролетный масс-анализатор представлен на рис. 6. Ионизирующий электронный пучок создается катодом 1. На

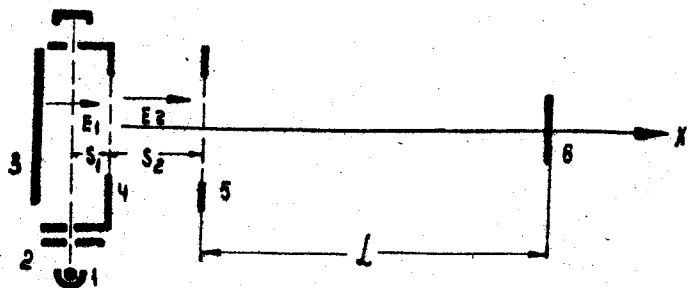


Рис. 6. Схема времяпролетного масс-спектрометра.

электрод 2 подаются положительные импульсы напряжения, управляющие электронным пучком. При отсутствии этих импульсов электронный пучок в области ионизации не проходит. Через время τ после окончания действия ионизирующего импульса между электродами 3 и 4 прикладывается импульсное напряжение, создающее поле E_1 , выталкивающее ионы из области зарождения в область постоянного ускоряющего поля E_2 , созданного напряжением U между электродами 4 и 5. Ионы, получившие в этом поле практически одинаковую энергию, движутся далее до приемника 6, проходя расстояние L в пространстве без поля (пространство дрейфа). Нетрудно убедиться, что время прохождения этого расстояния определяется следующим образом:

$$t = L \cdot \left(\frac{m}{2qU} \right)^{1/2}. \quad (5)$$

Более точное выражение времени пролета ионами масс-анализатора учитывает время движения ионов в полях E_1 и E_2 .

Используя формулу (5), можно оценить разрешающую способность времяпролетного масс-анализатора

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{\Delta t}. \quad (6)$$

где Δt — разность времен пролета ионов, отличающихся по массе на Δm . С некоторым допущением можно считать, что Δt характеризует ширину во времени пакета ионов массы m . Уменьшение Δt связано с определенными трудностями, так как величина Δt зависит от ряда причин:

1) ионы образуются в источнике в течение конечного промежутка времени и не строго в одной плоскости, что связано с длительностью ионизирующего импульса и шириной электронного пучка;

2) начальные скорости ионов имеют заметную величину;

3) пакеты ионов подвержены расталкивающему действию объемного заряда;

4) немаловажным фактором является постоянная времени системы регистрации.

Если обозначить разрешающую способность, определяемую каждой из указанных причин, соответственно R_1 , R_2 , R_3 и R_4 , то разрешающая способность масс-анализатора R может быть определена из выражения:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_4}.$$

Вследствие отсутствия поля E_1 во время действия ионизирующего импульса, длительность ионизирующего импульса заметно не влияет на разрешающую способность прибора, так как при включении E_1 ионы начинают движение одновременно. Необходимо, однако, учитывать, что за время действия импульса ионы несколько расходятся под влиянием начальных скоростей. Можно показать, что влияние указанных факторов на разрешающую способность времяпролетного масс-анализатора незначительно.

Обозначая $k = \frac{S_1 E_1 + S_2 E_2}{S_1 E_1}$, можно показать, что

$$R_1 \approx 16 k \left(\frac{S}{\Delta S} \right)^2, \quad (7)$$

где ΔS — ширина электронного пучка (области зарождения ионов).

Величина R_2 , определяемая наличием начального распределения ионов по скоростям, выразится следующим образом:

$$R_2 = \frac{1}{4} \left(\frac{W}{W_0} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{\kappa+1}{\kappa} - \frac{\kappa^{1/2}-1}{\kappa+\kappa^{1/2}} \cdot \frac{S_2}{S_1} \right), \quad (8)$$

где W — полная энергия ионов, а W_0 — начальная энергия.

Влияние объемного заряда начинает сказываться при значительных плотностях ионов в пакетах, теоретический учет его весьма сложен. При давлениях менее 10^{-6} мм рт.ст. и токах эмиссии ~ 100 мка действием объемного заряда по сравнению с факторами, влияющими на величины R_1 и R_2 , можно пренебречь. Для устранения влияния на разрешающую способность полосы пропускания системы регистрации ионных токов необходимо обеспечить условие: $\Delta t > \frac{1}{f}$, где f - полоса пропускания, Δt - длительность наиболее короткого пакета ионов в масс-спектре.

Можно подобрать такие условия работы времяпролетного масс-анализатора, что для ионов, образованных в разных точках пространства ионизации время пролета до коллектора будет одинаковым. Выполнение этих условий, определяемых зависимостью

$$L = 2S_1 \kappa^{\frac{1}{2}} \left(1 - \frac{1}{\kappa + \kappa^{\frac{1}{2}}} \cdot \frac{S_2}{S_1} \right), \quad (9)$$

обеспечивает пространственно-временную фокусировку ионов, т.е. максимальную величину R_1 .

В то же время наличие паузы между ионизирующим и выталкивающим импульсами дает возможность до некоторой степени компенсировать влияние начальных скоростей, т.е. увеличить R_2 . Однако, как можно показать, степень компенсации различна для ионов разных масс, и, кроме того, компенсация за счет τ достигается при таких значениях E_1 , которые не соответствуют условию (9). Обычно приходится искать компромиссный способ получения наилучшего разрешения.

В современных времяпролетных масс-спектрометрах при длительностях ионизирующего импульса 0,1 - 0,3 мсек, выталкивающего - 2-3 мсек, значении ускоряющего напряжения $\sim 1,5$ кВ и длине бесполевого пространства дрейфа 50 - 100 см достигается разрешающая способность $R \approx 200$.

Характерной особенностью времяпролетного масс-анализатора является отсутствие принципиального ограничения диапазона масс. Если время пролета ионов наибольшей массы составляет t_{max} , то частота повторения спектров ограничивается значением $1/t_{max}$.

В качестве приемника ионов времяпролетного масс-анализатора необходимо применять умножители с малым временем срабатывания [39], так как создание усилителей с достаточным коэффициентом усиления в требуемой полосе частот (60-100 мГц) составляет весьма сложную задачу. Использование умножителя в качестве основного усилителя ограничивает чувствительность времяпролетного масс-спектрометра. Ухудшение разрешающей способности при по-

вышении давления также ограничивает предельную чувствительность.

Повышение чувствительности может быть обеспечено только за счет уменьшения быстродействия посредством стробирования [40] или путем введения счета ионов и интегрирования выходного сигнала [41].

Блок-схема времяпролетного масс-спектрометра приведена на рис. 7.

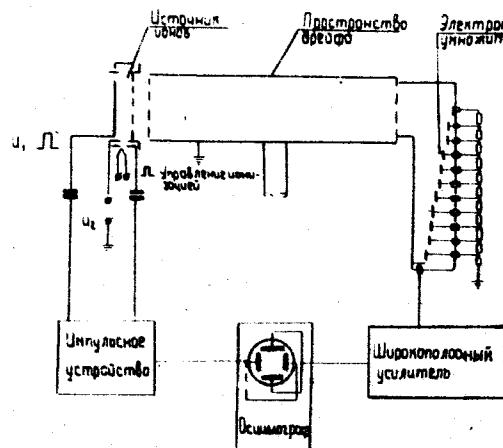


Рис. 7. Блок-схема времяпролетного масс-спектрометра.

вакуума, многие из них имеют место при относительно высоких давлениях. Поскольку постоянная времени систем ввода проб в масс-спектрометр весьма значительна по сравнению со временем срабатывания времяпролетного масс-анализатора, быстродействие последнего не всегда может быть реализовано.

За последние годы времяпролетные масс-спектрометры получили значительное распространение. Основная модель прибора американской фирмы "Bendix", выпускаемая в четырех странах, имеет диапазон масс 5000, разрешающую способность 200 и парциальную чувствительность в режиме использования быстродействия порядка 10^{-8} мм рт.ст. Приборы "Bendix" выпускаются в виде ряда моделей, снабженных большим количеством приспособлений, позволяющих применять масс-спектрометр для решения самых разнообразных задач. В табл. 3 приведены основные параметры зарубежных времяпролетных масс-спектрометров.

Весьма малое время ионизации и большая частота повторения масс-спектров позволяют наиболее успешно применять времяпролетный масс-спектрометр в исследованиях, связанных с необходимостью регистрации быстропротекающих процессов, таких, как динамика испарения, фотохимические реакции, термохимические процессы и т.п. [42].

Не все из быстропротекающих процессов происходят в условиях

У. Квадрупольный масс-анализатор (фильтр масс)

Принцип действия квадрупольного масс-анализатора основан на разделении ионов по отношению массы к заряду в поле квадрупольного конденсатора, на электроды которого подаются постоянное и высокочастотное напряжения.

Этот принцип был предложен Паулем и Штейнведелем [43]. В последнее время принципы работы прибора и конкретные конструкции анализаторов обсуждались в ряде работ [44-53].

Схема квадрупольного масс-анализатора представлена на рис. 8.

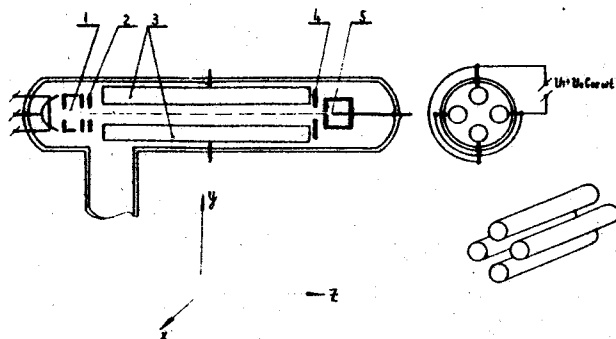


Рис. 8. Схема квадрупольного масс-анализатора.

Ионный пучок из источника 1 через диафрагму 2 попадает в поле квадрупольного конденсатора 3, состоящего из четырех стержней, поверхности которых удалены друг от друга на расстояние $2 \cdot r_0$ и к которым попарно приложено напряжение вида $U = U_1 + U_2$, где $U_1 = \text{const}$, а $U_2 = U_0 \cdot \cos \omega t$.

В гиперболическом поле, создаваемом селекционирующей системой, ионы, движущиеся вдоль оси Z , одновременно совершают колебания в плоскости XY . Ионы, имеющие ограниченную амплитуду колебаний, проходят через диафрагму 4 и улавливаются приемником 5.

Уравнения движения ионов в рассматриваемой системе полей имеют вид уравнений Маттье:

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x}{dt^2} &= -2q(U_1 + U_2) \cdot \frac{x}{r_0^2}, \\ m \frac{d^2 y}{dt^2} &= 2q(U_1 + U_2) \cdot \frac{y}{r_0^2}, \\ m \frac{d^2 z}{dt^2} &= 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Уравнения (10) показывают, что вдоль оси Z ионы движутся с постоянной скоростью. Существуют два вида решений уравнений Маттье: стабильные и нестабильные [54]. Первым соответствуют ограниченные значения X и Y , вторым — непрерывно возрастающие. Назовем ионы с ограниченной амплитудой колебаний стабильными, а с непрерывно возрастающей — нестабильными.

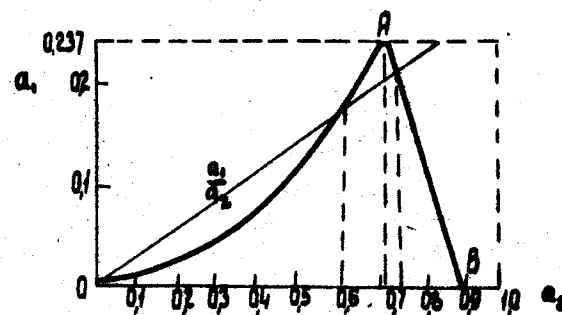


Рис. 9. Диаграмма стабильности.

На рис. 9 треугольником AOB отмечена область стабильных решений уравнений Маттье при определенных значениях параметров:

$$a_1 = \frac{8qU_1}{m r_0^2 \omega^2} \quad \text{и} \quad a_2 = \frac{4qU_0}{m r_0^2 \omega^2}.$$

Ионы одинаковой массы при определенных значениях U_1 , ω , U_0 и r_0 имеют общую точку с одним значением a_1/a_2 .

Заметим, что отношение $\frac{a_1}{a_2} = \frac{2U_1}{U_0}$ не зависит от массы иона. Это означает, что для ионов различных масс область параметров a_1 и a_2 , соответствующих стабильным решениям, может быть найдена пересечением прямой, характеризующейся каким-либо значением a_1/a_2 со сторонами треугольника стабильности. Дополнительным условием, которому должны отвечать стабильные ионы, яв-

ляется следующее: $x_{max} < r_0$, $y_{max} < r_0$.

Амплитуды колебаний стабильных ионов зависят не только от параметров a_1 и a_2 , но также и от начальных скоростей v_{0x} и v_{0y} . Естественным поэтому является диафрагмирование выходного угла вылета ионов из источника, что приводит к некоторому уменьшению чувствительности квадрупольного масс-анализатора. Можно показать, что оптимальный диаметр диафрагмы составит

$$d = r_0 \left(\frac{m}{\Delta m} \right)^{1/2}.$$

Для отделения нестабильных ионов от стабильных необходимо, чтобы нестабильные ионы находились в поле квадрупольного конденсатора в течение некоторого числа периодов высокочастотного напряжения, которое может быть определено из соотношения:

$$n \approx 3,5 \left(\frac{m}{\Delta m} \right)^{1/2}.$$

Выше было указано, что отношение a_1/a_2 не зависит от массы ионов, вместе с тем это отношение равно $\frac{2U_1}{U_0}$. Тем самым определяется способ развертки масс-спектра путем одновременного изменения U_1 и U_0 с сохранением $\frac{U_1}{U_0} = const$. Развертку масс-спектра можно производить также путем изменения ω . Наибольшее допустимое значение $\frac{U_1}{U_0}$ определяется точкой А диаграммы стабильности (0,1678).

Анализ работы квадрупольного масс-анализатора показывает, что разрешающая способность прямо пропорциональна частоте ω , длине анализатора L , массе ионов m и обратно пропорциональна ускоряющему напряжению U_0 .

$$\frac{m}{\Delta m} \approx k \frac{\omega^2 \cdot L^2 \cdot m}{U_0}, \quad (II)$$

где k — числовой коэффициент.

Максимальная разрешающая сила достигается при значении параметров a_1 и a_2 , соответствующих точке А диаграммы стабильности (0,7 и 0,237).

Отсутствие магнита, относительная простота анализатора (стержни гиперболического сечения можно аппроксимировать круглыми^{х)}), высокий коэффициент использования ионов, вошедших в анализатор, возможность получения трапецевидных пиков ионного тока при малой разрешающей способности, а также возможность получить высокую разрешающую способность привели к созданию целого ряда масс-спектрометров на базе масс-анализатора рассматриваемого типа.

Так, например, в работе [44] описан квадрупольный масс-ана-

х) с радиусом 1,16 r_0 .

лизатор с разрешающей способностью 250 при $L = 500$ мм и $n = 75$. Изотопное отношение Rb^{85} и Rb^{87} определялось с точностью в несколько процентов. Работа [45] посвящена квадрупольному масс-спектрометру с разрешающей способностью 1500 при $L = 1$ м и $n = 140$.

Квадрупольный масс-спектрометр с разрешающей способностью 20000 описан в [47]. Прибор был построен для точного измерения масс и имел $L = 6$ м и $n = 500$. Работа [48] посвящена использованию квадрупольного прибора в качестве измерителя парциальных давлений в вакуумных устройствах. Диапазон масс прибора 1–120 м.е., разрешающая способность 100, чувствительность 10^{-13} мм рт.ст. (по аргону).

Представляют интерес работы, посвященные использованию квадрупольного масс-спектрометра в космических исследованиях [51, 52], а также посвященное этому же вопросу сообщение Шафера и Никольса на симпозиуме в Варшаве (1963 г.).

Следует отметить, что наряду с отмеченными достоинствами квадрупольный масс-анализатор не лишен недостатков. К ним в первую очередь относится ограничение чувствительности, создаваемое входной диафрагмой, а также относительно большая металлическая поверхность стержней, подверженная образованию локальных электрических полей, служащих источником нестабильности.

Технические характеристики некоторых зарубежных квадрупольных масс-спектрометров приведены в табл. 4.

VI. Фарвитронный масс-анализатор

Принцип действия фарвитронного масс-анализатора основан на использовании явления резонанса, возникающего при равенстве частот колебаний ионов в параболическом электрическом поле и в высокочастотном поле анализатора.

Масс-анализатор рассматриваемого типа впервые описан Третнером [55] в 1959 году. Этот анализатор предназначался для качественного контроля парциальных давлений остаточных газов в вакуумных системах. Теория анализатора подробно рассмотрена Третнером [56] в 1962 г.

На рис. 10 показана схема анализатора и распределение электрического поля вдоль анализатора. Электронный ток эмитируется катодом 1, а его интенсивность регулируется электродом 2. Газ ионизируется внутри электрода 3, и образованные ионы ускоряются

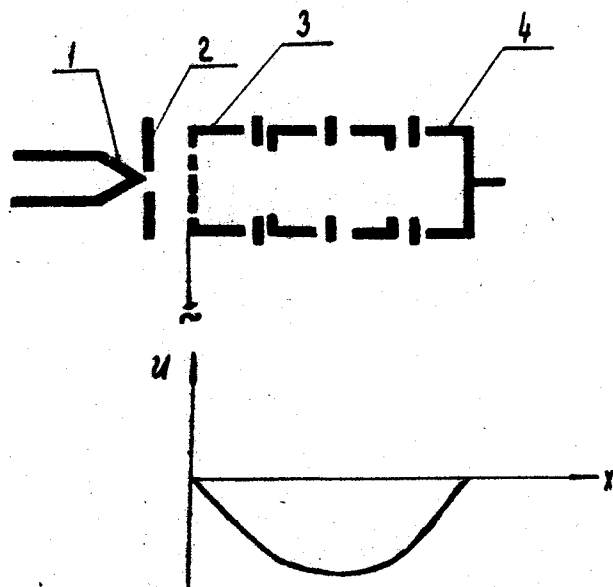


Рис. 10. Схема фарвитронного масс-анализатора.

ся электрическим полем, имеющим распределение, близкое к параболическому. Под влиянием параболического поля ионы совершают некоторое время колебательное движение вдоль оси анализатора между электродами 3 и 4.

Колебания ионов происходят с частотой

$$f = \kappa \left(\frac{qU}{m} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

где U — максимальная разность потенциалов, которую проходят ионы;

κ — постоянный коэффициент.

Когда на электрод 3, кроме постоянного напряжения, подается высокочастотное напряжение, то скорость ионов, колеблющихся с частотой приложенного высокочастотного напряжения, увеличивается в течение каждого периода колебаний в направлении электрода 4. Сформированный пакет ионов резонансной массы вызывает на электроде 4 высокочастотное напряжение. Нерезонансные ионы через несколько периодов колебаний образуют пространственный заряд постоянной интенсивности. Развертку масс-спектра можно про-

изводить изменением частоты высокочастотного напряжения, соответствующего частотам колебаний однозарядных ионов различных масс в пределах измеряемого диапазона.

Для регистрации масс-спектра высокочастотное напряжение с коллектора усиливается, демодулируется и подается на вертикальные отклоняющие пластины осциллографа. Синхронизация развертки спектра производится напряжением частотой 50 гц, которое подается на горизонтальные пластины осциллографа.

В спектрах фарвитронного масс-анализатора, кроме линий анализируемых масс, присутствуют гармонические линии, соответствующие четвертой части масс, что несколько затрудняет расшифровку спектров. Однако интенсивность этих линий не превышает 30% интенсивности основных линий масс-спектра. Например, на спектре H_2O^+ , N_2^+ , A_2^+ и K_2^+ присутствуют линии с массовыми числами: 4, 5; 7; 10 и 21.

Из-за влияния пространственного заряда фарвитронный масс-анализатор не дает возможности проводить количественный анализ состава газовых смесей. Чувствительность анализатора такова, что можно обнаружить компоненты, парциальное давление которых составляет не менее 5% от полного давления в анализаторе.

Однако в некоторых случаях рассматриваемый масс-анализатор может быть использован для целей анализа, особенно если учесть, что этот безмагнитный масс-анализатор имеет длину, не превышающую 10 см.

Ниже приведены некоторые технические характеристики фарвитронного масс-спектрометра фирмы "Лейболд":

1. Диапазон измерения по массам 2-250 м.е.
2. Диапазон рабочих давлений от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-9}$ мм рт.ст.
3. Ток эмиссии около 1 ма.
4. Диапазон изменения частоты от 0,13 до 1,8 мгц.

VII. Заключение

Рассмотрены теоретические основы и особенности радиочастотного, омегатронного, времяпролетного, квадрупольного и фарвитронного масс-анализаторов.

В табл. 5 приведены инженерные формулы для расчета этих анализаторов.

Основные параметры зарубежных временичных масс-спектрометров

Страна	Фирма	Наименование прибора	Основные параметры	Примечание
США	Bendix	I2-I00	Длительность спектра 100 мксек и 500 мксек (10 и 2 кгц).	Базовая модель.
		I2-I01	Диапазон масс до 100000 при 2 кгц и до 5000 при 10 кгц.	Отличается от модели I2-I00 приспособлениями, позволяющими работать с жидкостными пробами.
		I3-I00	Разрешающая способность по основанию 200.	Отличается от других моделей наличием приставки для фотоионизации, переключателя с анализа под. ионов на отр.
		I4-I00	Чувствительность, не- сколько единиц 10-4%.	Модель разработана для выполнения, кроме общих функций, исследования скоростных реакций.
		I4-I01	Запись осциллографическая с фоторегистрацией или на самописце.	Кроме работ, выполняемых на приборах I2 и I4, позволяет исследовать твердые вещества.
ФРГ	Atlas Mat Virus	Flügzeit mass- enpektrometer	Прибор снабжен устройством для измерения относительных пиков мощных токов.	Прибор выпускается по лицензии "Bendix".
			Параметры серий I2 и I4 фирмы "Bendix".	
Франция	Jobin Ivon	TGV	Параметры серий I2 и I4 фирмы "Bendix".	Прибор выпускается по лицензии "Bendix".
			Параметры серий I2 и I4 фирмы "Bendix".	Прибор выпускается по лицензии "Bendix".
Япония	Хокусэн (электрич. компания)	Масс-спектрометр пролетного времени типа	"--"	

Технические характеристики некоторых зарубежных квадрупольных масс-спектрометров

№ пп	Наименование анализатора	Диапазон масс (а.е.м.)	Разрешающая способность	Напряжение в/ч (В)	Частота (мгц)	λ, (мм)	Диаметр стержней (мм)	Длина стержней (мм)	Число переломов
1	Измерение изотопного состава рублия	4-250	250	1000	1,5-12	5	10	500	75
2	Химический анализ веществ	250	80-1500	2500	2,56	14	33,9	1000	140
3	Точное измерение масс	200	6000-20000	3924	471	35		5820	500
4	Измерение парциального давления (прибор GSH фирмы "Atlas" MAT)	2-85	85	-	-	-	-	-	-
5	Измерение парциального давления в вакуумных системах	1-50 2-110 4-220	100	20-1200	3	6 4 3	-	180	-
6	Регистрация быстпроптекавших процессов (запись масс-спектра)	2-120	50-100	-	3	6 4 3	-	-	-
7	Анализ состава верхних слоев атмосферы	до 48	40	500	2,39	5,2	12,1	127,5	-

Тип масс-анализатора	Измеряемая масса (а.е.м.)	Разрешающая способность ($m/\Delta m$)	Обозначения
Радиочастотный	$\frac{0,286 \cdot U}{S^2 \cdot f^2}$	$\frac{\pi}{2\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\pi^2 + \pi_1^2 + \pi_2^2 + \pi_3^2 + (\pi_{p-1} + \pi_p)^2 + (\pi_1 + \pi_2)^2}{0,9(p+1)^2}}$	U - ускоряющее напряжение (в); S - межэлектродное расстояние (см); f - частота (мгц); p - общее число межкаскадных промежутков; π_p - количество периодов высокочастотного напряжения в промежутке.
Омега-тронный	$\frac{1,52H}{f}$	$4,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{z_0 \cdot H^2}{E \cdot M}$	H - напряженность магнитного поля (э); f - частота электр. поля (мгц); z_0 - расстояние от центра анализатора до коллектора ионов (см); E - напряженность электрического поля (в/см); M - масса иона (а.е.м.).
Время-пролетный	$2 \cdot \frac{U \cdot t^2}{L^2}$	$\frac{R_2 \cdot R_3}{R_2 + R_3}, R_2 = 16K \left(\frac{S_2}{\Delta S} \right)^2, R_3 = \frac{1}{4} \left(\frac{W}{W_0} \right)^{1/2} \cdot \left(\frac{K+1}{K} - \frac{K^{1/2}-1}{K+K^{1/2}} \cdot \frac{S_2}{S_1} \right)$	U - ускоряющее напряжение (в); t - время пролета (мксек); L - длина бесполетного пространства (см). Значения $K, S_1, S_2, \Delta S, W$ и W_0 см. в тексте.
Квадрат-полый	$\frac{U_{max}}{1210 \cdot f^2 \cdot z_0^2}$	$\frac{4,2 \cdot 10^2 \cdot f^2 \cdot L^2 \cdot M}{U}$	f - частота (мгц); L - длина анализатора (м); M - масса в а.е.м.; U - ускоряющее ионы напряжение (в). Значения U_{max} и z_0 см. в тексте.

В настоящем обзоре сделана попытка суммировать теоретические и прикладные вопросы по наиболее распространенным динамическим масс-анализаторам с целью облегчения их выбора, расчета и применения.

Литература

1. Дж. БАРНАРД, Современная масс-спектрометрия, Изд. иностр. литер. М., (1957).
2. Дж. БЕЙНОН, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии. Изд. "Мир", М. (1964).
3. БУДЗИКЕВИЧ, К. ДЖЕРАССИ, Д. УИЛЬЯМС. Интерпретация масс-спектров органических соединений. Изд. "Мир", М., (1966).
4. BENNETT W.H. Journ. Appl. Phys., 1950, vol. 21, № 2, p. 143.
5. М.Я. ШЕРБАКОВА, ХТФ, 28, 3, 599 (1957).
6. А.А. ВОРСИН, Е.Ф. ДОИЛЬНИЦЫН, А.И. ТРУБЕЦКОЙ, М.Я. ШЕРБАКОВА. Радиочастотный масс-спектрометр, Изд. АН СССР (1959).
7. В.Г. ИСТОМИН. Искусственные спутники Земли, вып. 2, 32 (1958), вып. 3, 98 (1959), вып. 4, 171 (1960), вып. 7, 64 (1961).
8. А.А. ПОХУНКОВ. Искусственные спутники Земли, вып. 7, 89 (1961), вып. 12, 110 (1962), вып. 13, 110 (1962).
9. J.W. TOWNSEND. Rev. Sci. Instr., 23, 10, 538 (1952).
10. J.W. TOWNSEND. Electr. Eng., 25, 470 (1953).
11. С.Л. JOHNSON, E.W. MEADOWS, Journal Geoph. Res., 60, 193 (1955).
12. Дж. В. ТАУНСЕНД, Э.Б. МИДОУС, Э.С. ПРЕССЛИ. Ракетные исследования верхней атмосферы. Изд. иностранной литер., М. (1957).
13. В.А. ПАВЛЕНКО, А.Э. РАФАЛЬСОН, М.Е. СЛУЦКИЙ, Г.А. ЦВЕЙМАН, М.Д. ШУТОВ, ПТЭ, № 6, 89 (1960).
14. А.Э. РАФАЛЬСОН. Сб. "Автоматические газоанализаторы", 515, Цинтиэлектронприборпром, М. (1961).
15. В.А. ПАВЛЕНКО, А.Э. РАФАЛЬСОН, М.Д. ШУТОВ, ПСА, 9, 18 (1961).
16. В.А. ПАВЛЕНКО, А.Э. РАФАЛЬСОН, М.Д. ШУТОВ, Косм. иссл., 1, 2, 287 (1963).
17. М.Е. СЛУЦКИЙ, Г.Е. ЦИТЕЛЬМАН. ХТФ, 36, 6, 1132 (1966).
18. J. RUF. Vacuum-Technik, 4, 101 (1962).
19. J.A. HIPPLE, H. SOMMER, H.A. THOMAS. Rev. Sci. Instr., 76, 1877 (1949).
20. H. SOMMER, H.A. THOMAS, J.A. HIPPLE. Phys. Rev., 82, 687 (1951).
21. С.Е. BERRY. Journ. Appl. Phys., 25, 1, 28 (1954).

22. J.S. WAGNER, P.T. MARTH. Journ.Appl.Phys., 28, 9, 1027 (1961)
23. S. DUMMLER. Vakuu-Technik, 5, 6, 131 (1961)
24. G. REICH, F. FLECKEN. Vakuu, 10, 1, 35 (1960).
25. R.G. WARNECKE. Annales de Radioelectricity, 15, 60, 169 (1960).
26. A. KLOPPER, S. GARBE. Vacuum, 10, 1 (1960).
27. Л.П. АБКРИНА. ПТЭ, 3, 123 (1962).
28. А.П. АБЕРИНА, Г.Н. ЛЕВИНА, В.Т. Лепехина, А.Э. Рафальсон. ПТЭ, 2, 121 (1964).
29. D.S. STARK. Vacuum, 9, 288 (1960).
30. W.E. STEPHENS. Bull.Am.Phys.Soc., 21, 22 (1946).
31. A.E. CAMERON, D.F. EGGERS. Rev.Sci.Instr, 19, 605 (1948)
32. M.M. WOLFF, W.E. STEPHENS. Rev.Sci.Instr., 24, 616 (1953)
33. Н.И. ИОНОВ, Б.А. МАМЫРИН. ЖТФ, 23, 2101 (1953).
34. H.S. KATZENSTEIN, S.S. FRIEDLAND. Rev.Sci.Instr., 26, 324 (1955).
35. Е.И. АГИШЕВ, Н.И. ИОНОВ. ЖТФ, 26, 203 (1956).
36. Е.И. АГИШЕВ, Н.И. ИОНОВ. ЖТФ, 28, 8, 1175 (1958).
37. Б.А. МАМЫРИН. Докторская диссертация. ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 1966 г.
38. W.C. WILEY, I.H. McLAREN. Rev.Sci.Instr., 26, 1150 (1955).
39. Н.С. БЕЛОВ, А.М. БРОНШТЕЙН, Л.Н. ОЗЕРОВ, А.Э. РАФАЛЬСОН. ПТЭ, 4, 118 (1963).
40. Г.С. АНУФРИЕВ, Б.А. МАМЫРИН. ПТЭ, № 5 (1964).
41. I.F. BETTS. Appl.Spectroscopy, 5, 119 (1960).
42. Д.Б. ХАРРИНГТОН. Успехи масс-спектрометрии, Изд. иностр. литер., 248, Москва (1963).
43. W. PAUL, H. STEINWEDEL. Zeitschr.fur Naturforsch., 8a, 448, (1953).
44. W. PAUL, M. RAETHER. Zeitschr.fur Physik, 140, 262 (1955).
45. W. PAUL, H. REIHARD, U. von ZAHN. Zeitschr. fur Physik, 152, 143 (1958).
46. K. GUNTHER. Vacuum, 1, 293 (1960).
47. U. von ZAHN. Zeitschr. fur Physik, 168, 2, 129 (1962).
48. L. JENKEL. Vide, 94, 176 (1961).
49. K. GUNTHER, W. HANLEIN. Transactions of the eight vacuum symposium and second international congress, 573 (1961)
50. H. BOHM, K. GUNTHER. Vakuu-Technik, 8, 240 (1962).
51. E.I. SCHAFER. A.R.S. Journal, 12, 1773 (1961).
52. L. IOHNS. Space research, 11, 1047 (1961)
53. U. von ZAHN. Rev.Sci.Instr., 34, 1, 1 (1963).

54. Н.В. МАК-ЛАХЛАН. Теория и применение функций Маттье, изд. иностр. литер. (1953).
55. W. TRETNER. Z. angew. Phys, 11, 395 (1959).
56. W. TRETNER. Z. angew. Phys, 1, 23, (1962).

Поступила в
редакцию 5.VI.68 г.