

2) Магнитные масс-спектрометры.

Масс-спектрометр

Mass-spectrometer

Масс-спектрометр – прибор для определения масс атомов (молекул) по характеру движения их ионов в электрическом и магнитном полях.

Нейтральный атом не подвержен действию электрического и магнитного поля. Однако, если отнять у него или добавить ему один и более электронов, то он превратится в ион, характер движения которого в этих полях будет определяться его массой и зарядом. Строго говоря в масс-спектрометрах определяется не масса, а отношение массы к заряду. Если заряд известен, то однозначно определяется масса иона, а значит масса нейтрального атома и его ядра. Конструктивно масс-спектрометры могут сильно отличаться друг от друга. В них могут использоваться как статичные поля, так и изменяющиеся во времени поля, магнитные и/или электрические.

Рассмотрим один из наиболее простых вариантов.

Масс-спектрометр состоит из следующих основных частей:

а) ионного источника, где нейтральные атомы превращаются в ионы (например, под действием нагревания или СВЧ-поля) и ускоряются электрическим полем, б) области постоянных электрических и магнитных полей, и в) приёмника ионов, определяющего координаты точек, куда попадают ионы, пересекая эти поля.

Из ионного источника 1 ускоренные ионы через щель 2 попадают в область 3 постоянного и однородного электрического E и магнитного B_1 полей. Направление электрического поля задаётся положением пластин конденсатора и показано стрелками. Магнитное поле направлено перпендикулярно плоскости рисунка. В области 3 электрическое E и магнитное B_1 поля отклоняют ионы в противоположные стороны и величины напряжённости электрического поля E и индукции магнитного поля B_1 подобраны так, чтобы силы их действия на ионы (соответственно qE и qvB_1 , где q – заряд, а v – скорость иона) компенсировали друг друга, т.е. было $qE = qvB_1$. При скорости иона $v =$



E/B_1 он движется не отклоняясь в области 3 и проходит через вторую щель 4, попадая в область 5 однородного и постоянного магнитного поля с индукцией B_2 . В этом поле ион движется по окружности 6, радиус R которой определяется из соотношения $Mv^2/R = qvB_2$, где M – масса иона. Так как $v = E/B_1$, масса иона определяется из соотношения

$$M = qB_2R/v = qB_1B_2R/E.$$

Таким образом, при известном заряде иона q его масса M определяется радиусом R круговой орбиты в области 5. Для расчётов удобно использовать соотношение в системе единиц, приведённой в квадратных скобках:

$$M[\text{Тл}] = 10^6 Z B_1[\text{Тл}] B_2[\text{Тл}] R[\text{м}] / E[\text{В/м}].$$

Если в качестве детектора ионов 7 использовать фотопластинку, то этот радиус с высокой точностью покажет чёрная точка в том месте проявленной фотопластинки, куда попадал пучок ионов. В современных масс-спектрометрах в качестве детекторов обычно используют электронные умножители или микроканальные пластинки. Масс-спектрометр позволяет определять массы с очень высокой относительной точностью $\Delta M/M = 10^{-8} - 10^{-7}$.

Анализ масс-спектрометром смеси атомов различной массы позволяет также определить их относительное содержание в этой смеси. В частности, может быть установлено содержание различных изотопов какого-либо химического элемента.

ОСНОВЫ ТЕОРИИ РАБОТЫ МАГНИТНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Магнитный масс-спектрометр является наиболее распространенным прибором, используемым для органического анализа. Его популярность определяется различными факторами. Во-первых, привлекают относительная простота конструкции и легкость в управлении. Во-вторых, разрешение 300÷1000 легко достигается при использовании небольших по размеру масс-спектрометров, а разрешение от 300 до 7000 – в приборах, имеющих большие геометрические размеры. Кроме того, большое значение имеет историческое предубеждение, связанное с тем, что самые первые библиотеки спектров масс были составлены именно с помощью магнитных масс-спектрометров.

Принцип работы. В основе принципа работы магнитного масс-спектрометра лежит явление пространственного разделения пучков ионов, движущихся в однородном магнитном поле, в зависимости от их импульсов, а при фиксированной энергии – от отношения массы к заряду.

Конструкция типичного магнитного анализатора показана на рис. 1. Ионы, образованные в ионном источнике 1, ускоряются и через щель источника S_1 направляются в однородное магнитное поле со скоростью v . Для ионов, имеющих заряд e и массу m ,

зависимость кинетической энергии от ускоряющего потенциала U определяется следующим уравнением:

$$eU = mv^2 / 2 . \quad (1)$$

Ионы, попадая в магнитное поле с индукцией B , начинают двигаться по дуге окружности радиуса r вследствие действия на них силы Лоренца, которая играет роль центростремительной силы:

$$evB = mv^2 / r . \quad (2)$$

Исключение скорости из первых двух уравнений приводит к хорошо известной формуле:

$$m / e = \frac{B^2 r^2}{2U} . \quad (3)$$

Таким образом, при постоянном радиусе r масса однозарядных ионов, фокусируемых в щель S_2 и попадающих на коллектор, пропорциональна квадрату индукции магнитного поля и обратно пропорциональна ускоряющему напряжению.

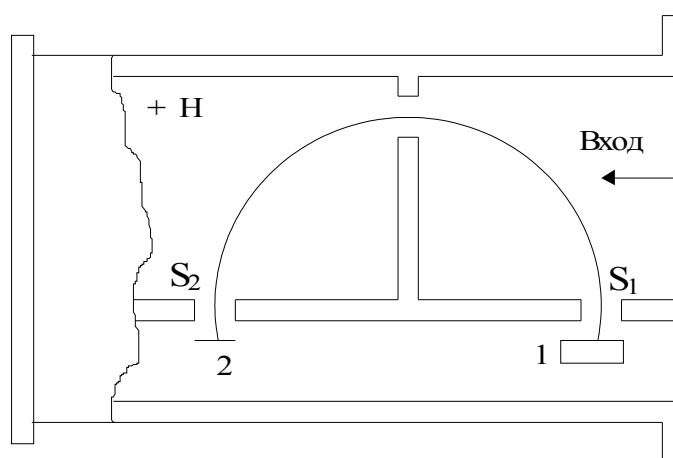


Рис. 1. Принципиальная схема 180-градусного магнитного масс-спектрометра: 1 – ионный источник; 2 – коллектор ионов, S_1 и S_2 – щели

Развертка спектра масс осуществляется либо путем изменения ускоряющего потенциала U , либо путем изменения индукции магнитного поля B . Для большинства применений предпочтительнее изменять индукцию магнитного поля, поддерживая постоянной величину ускоряющей разности потенциалов. Это объясняется тем, что при развертке спектра масс изменением ускоряющего потенциала при постоянстве магнитного поля эффективность трансмиссии ионов легких масс гораздо выше, чем для ионов больших масс. Возникает дискриминация тяжелых ионов, которая увеличивается с ростом массы ионов. Поскольку диапазон тяжелых масс является наиболее важной частью спектра, развертка масс изменением напряжения производится только в особых случаях, когда изменение магнитного поля невозможно.

Причины возникновения aberrаций. В рассмотренном выше выводе предполагалось, что в масс-спектрометр вводится идеальный, то есть моноэнергетический и параллельный пучок ионов. Отличие реального вводимого пучка ионов от идеального приводит к невозможности точной фокусировки пучка на выходную щель. Это приводит к возникновению искажений – aberrаций. Существуют геометрические и хроматические aberrации [4].

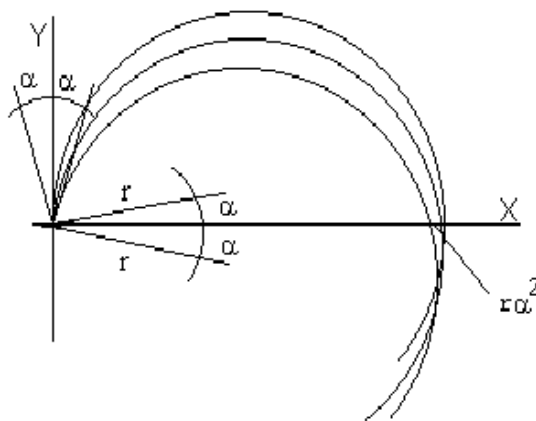


Рис. 2. Возникновение сферических aberrаций в однородном магнитном поле: $r\alpha^2$ – aberrация пучка ионов в фокусе первого порядка

На рис. 2 показаны траектории ионов с различными начальными направлениями движения. Ионы движутся по окружностям одинакового радиуса, однако центры этих окружностей не совпадают. Вследствие этого фокусировка не является идеальной, и ширина пучка ионов на выходе анализатора в случае моноэнергетического источника составляет $r\alpha^2$, где α – угол рассеивания. В этих условиях возникает разновидность геометрической aberrации, называемая сферической aberrацией.

С другой стороны, к увеличению ширины выходящего пучка приводит разброс ионов по скоростям, так как при этом ионы будут двигаться по окружностям разного радиуса. Возникающая вследствие этого aberrация называется хроматической.

Разрешающая способность. Если входная щель имеет ширину S_1 , то на выходе ширина пучка может увеличиваться до $S_1 + \delta S$, где δS – расширение ионного пучка в результате aberrаций. Отсюда следует, что ширина выходной щели S_2 должна быть не меньше, чем $S_1 + \delta S$. Разрешающая способность ρ магнитного масс-спектрометра может быть выражена формулой:

$$\rho = M/\Delta M = r/(S_1 + S_2 + \delta S) = r/2(S_1 + \delta S), \quad (4)$$

где $S_2 = S_1 + \delta S_1$.

Таким образом видно, что разрешающая способность прямо пропорциональна радиусу траектории иона и обратно пропорциональна ширине щели. Увеличение разрешающей способности может быть достигнуто за счет уменьшения размеров входной щели, однако это приводит к падению чувствительности прибора, что является нежелательным.

Для достижения высокого разрешения при широких щелях необходимо использовать масс-спектрометры с большими геометрическими размерами для получения больших радиусов отклонения пучка ионов. Однако на практике, например в газовом анализе, требуются значительно меньшие радиусы траекторий ионов. Это ограничивает ширину щелей и требует более сильных магнитных полей или более низких ускоряющих потенциалов. Так как ускоряющий потенциал, необходимый для фокусировки ионов определенной массы, уменьшается с увеличением массы иона, то возникает ограничение диапазона анализируемых масс. Это ограничение связано с тем, что тепловые скорости ионов могут быть сопоставимы со скоростью, приобретаемой ионами при прохождении ускоряющей разности потенциалов.

Получим формулу для определения разрешающей способности секторного магнитного масс-спектрометра. На рис. 3 представлены траектории движения ионов в случае ввода немонотонного расходящегося пучка ионов.

Условие фокусировки в радиальном и аксиальном направлениях определяется выражениями:

$$\frac{\operatorname{tg} \omega \psi}{\omega} = \frac{\lambda_1 (1 - \lambda_2 \operatorname{ctg} \kappa_k) + \lambda_2 (1 + \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0)}{\omega^2 \lambda_1 \lambda_2 - (1 + \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0) (1 - \lambda_2 \operatorname{ctg} \kappa_k)}, \quad (5)$$

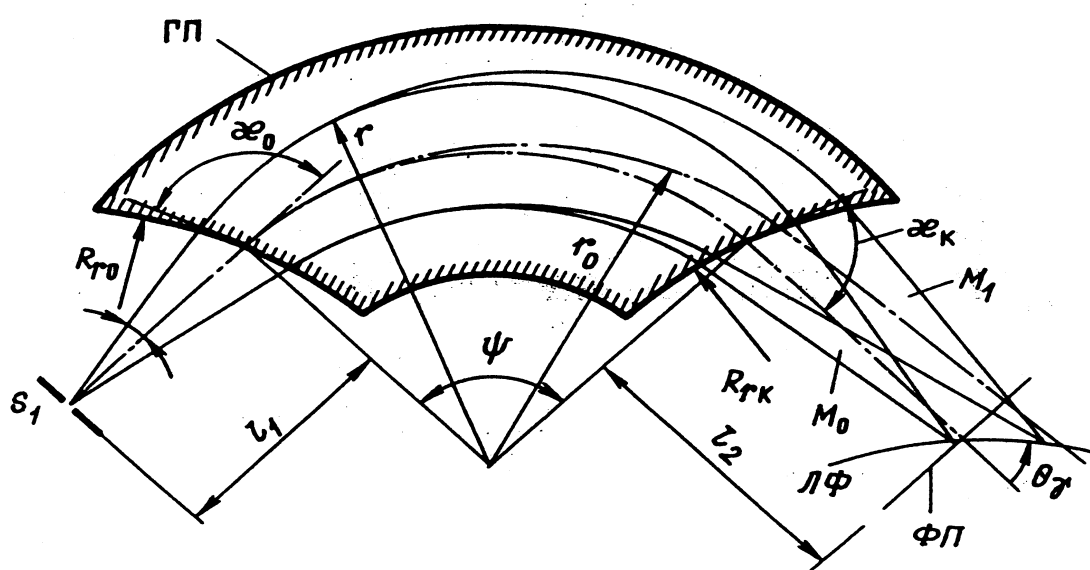


Рис. 3. Ионно-оптическая схема секторного магнитного анализатора:
ЛФ – линия фокусов, ФП – фокальная плоскость

$$\frac{\operatorname{tg} \Omega \Psi}{\Omega} = \frac{\lambda_1 (1 + \lambda_a \operatorname{ctg} \kappa_k) + \lambda_a (1 - \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0)}{\Omega^2 \lambda_1 \lambda_a - (1 - \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0) (1 + \lambda_a \operatorname{ctg} \kappa_k)}, \quad (6)$$

где $\lambda_1 = l_1/r_0$, $\lambda_2 = l_2/r_0$ – входное и выходное плечи анализатора в единицах r_0 ; $\lambda_a = \lambda_1 + \Psi$;

$\omega = \sqrt{1 + A_1}$ – коэффициент распределения поля: $H = H_0 (1 + A_1 \eta + A_2 \eta^2 + \dots)$, где

$\eta = (r - r_0)/r_0$; $\Omega = \sqrt{-A_1}$; остальные обозначения приведены на рис. 3. Для однородного поля $A_1 = A_2 = \dots = 0$, $\omega = 1$.

Увеличение анализатора в радиальном и аксиальном направлениях имеет вид:

$$\beta_r = -\sqrt{\left[\lambda_2^2 \omega^2 + (1 - \lambda_2 \operatorname{ctg} \kappa_k)^2 \right] / \left[\lambda_1^2 \omega^2 + (1 + \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0)^2 \right]}, \quad (7)$$

$$\beta_a = -\sqrt{\left[\lambda_a^2 \Omega^2 + (1 + \lambda_a \operatorname{ctg} \kappa_k)^2 \right] / \left[\lambda_1^2 \Omega^2 + (1 - \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0)^2 \right]}. \quad (8)$$

Дисперсия анализатора по массам в фокусе рассчитывается по формуле:

$$D_\gamma = (r_0 / 2\omega^2) \left[1 - \lambda_2 \operatorname{ctg} \kappa_k - \beta_r (1 + \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0) \right] \frac{\Delta M}{M_0}. \quad (9)$$

Разброс ионов по энергиям в магнитном анализаторе приводит к появлению хроматической aberrации первого порядка

$$D_\varepsilon = (r_0 / 2\omega^2) \left[1 - \lambda_2 \operatorname{ctg} \kappa_k - \beta_r (1 + \lambda_1 \operatorname{ctg} \kappa_0) \right] \frac{\Delta V}{V_0}. \quad (10)$$

Кроме того, в анализаторе имеют место хроматическая, геометрическая и смешанные aberrации второго порядка, сумма которых равна:

$$r_* = \sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^j r_{ij} = r_0 \sum_{j=1}^6 \sum_{i=1}^j Y_{ij} (\alpha'_i \alpha'_j - \alpha''_i \alpha''_j), \quad (11)$$

где Y_{ij} – aberrационные коэффициенты [4]; $\alpha'_i, \alpha'_j, \alpha''_i, \alpha''_j$ – максимальные и минимальные значения параметров α_i : $\alpha_1 = \operatorname{tg} \alpha$; $\alpha_2 = \operatorname{tg} \beta$ (α и β – половины углов расходимости ионного пучка в радиальном и аксиальном направлениях соответственно); $\alpha_3 = s/r_0$; $\alpha_4 = h/r_0$; (s и h – радиальная и аксиальная координаты выхода иона из плоскости щели источника, центру щели соответствует $s = h = 0$); $\alpha_5 = \varepsilon = \Delta V/V_0$ – энергетический разброс ионов; $\alpha_6 = \gamma = \Delta M/M_0$ – разброс ионов по массам [для соседних массовых чисел $\alpha_6 = 1/(M_0 + 0.5) \approx 1/M_0$].

Таким образом, полная ширина изображения пучка при ширине щели S_1 равна:

$$r = |\beta_r| S_1 + D_\varepsilon + r_*. \quad (12)$$

Разрешающая способность магнитных анализаторов

$$\rho = \frac{D_\gamma}{|\beta_r| S_1 + D_\varepsilon + r_0 \sum Y_{ij} (\alpha'_i \alpha'_j - \alpha''_i \alpha''_j)} \frac{M}{\Delta M}. \quad (13)$$

Для определения разрешающей способности непосредственно по масс-спектру используется практическая формула:

$$\rho = \frac{D_\gamma^*}{0.5(r' + r'')} \frac{M}{\Delta M}, \quad (14)$$

где r' и r'' – ширина пиков, измеренная на уровне высоты пика, на котором определяется разрешающая способность; D_γ^* – дисперсия, измеряемая как расстояние между двумя пиками.

В магнитных анализаторах реализуется принцип подобия; если распределения по α_i для ионов разных масс сохраняются и являются независимыми, то при настройке любого пучка ионов на приемную щель они будут иметь подобную форму. Тогда при одинаковых законе развертки и времени записи любой линии форма массового пика, разрешающая способность и коэффициент пропускания анализатора не зависят от массы ионов. Такой закон развертки называют оптимальным. Ширина пика в единицах времени τ при записи спектра определяется выражением

$$\tau = M/(M' \rho), \quad (15)$$

где $M' = |dM/dt|$ – скорость развертки.

Ограничение скорости развертки определяется условием $\tau \geq \tau_c$, где τ_c – наименьшая временная ширина пика, который может быть записан без искажений, связанных с конечным временем пролета ионов. Тогда имеем:

$$\frac{1}{(dM/dt)} \geq \rho \tau_c / M. \quad (16)$$

Интегрируя это выражение в пределах от M_0 до M и от 0 до t , получаем минимально необходимое время регистрации участка спектра без искажений для $M_0 < M$:

$$-t = \rho \tau_c \ln(M / M_0), \quad (17)$$

а искомый оптимальный закон развертки – экспоненциальный:

$$M = M_0 \exp(-t / \rho \tau_c). \quad (18)$$

Учет этого соотношения дает оптимальный закон развертки магнитного поля:

$$H = H_0 \exp(-t / \rho \tau_c) \quad (19)$$

или ускоряющего напряжения

$$U = U_0 \exp(-t / \rho \tau_c). \quad (20)$$

Анализаторы такого типа, как правило, используют однородное магнитное поле ($\omega=1$). Такие поля значительно проще формировать, достаточно просто обеспечить высокую однородность поля. При угле отклонения $\psi=180^\circ$ из (4) следует $\lambda_1=\lambda_2=0$, т.е. в этом случае выходная щель источника ионов и приемная щель детектора должны быть установлены на границе магнитного поля (при этом $\kappa_0=\kappa_k=90^\circ$). В аксиальном направлении фокусировка отсутствует ($\Omega=0$).

Основные ионно-оптические параметры такого анализатора следующие:

- дисперсия по массам $D_\gamma = r_0 \Delta M / M_0$;
- увеличение $\beta_r = 1$;
- хроматическая aberrация $r = D_\epsilon = r_0 \Delta V / V_0$;
- геометрические aberrации $r_{11} = -r_0 \alpha_1^2$; $r_{22} = -r_0 \alpha_2^2$; $r_{24} = r_{44} = 0$;
- угол наклона линии фокусов $\theta_\gamma = 90^\circ$, ее кривизна $\kappa_\gamma = 0$;
- разрешающая способность $\rho = r_0 / [S_1 + r_0 \Delta V / V_0 + r_0 \alpha^2 + r_0 \beta_*^2 + S_2]$,

где β_* – значение β , при котором аксиальная координата траектории в плоскости щели S_2 не превышает половины ее высоты.

Масс-спектрометр со 180-градусным отклонением ионов был впервые построен Демстером в 1918 году. Обычно такие приборы имеют разрешение 200÷400. Главные их достоинства:

- простота конструкции;
- ионные пучки не проходят область краевого поля;
- меньшая длина пути движения ионов по сравнению с секторными анализаторами и, следовательно, меньшее влияние рассеивания ионов и объемного заряда.

Это позволяет уменьшить энергию ионов, в результате чего уменьшается радиус средней траектории, что, в свою очередь, снижает габариты магнитов и допускает использование постоянных магнитов, для которых нет проблем флуктуаций магнитного поля во времени.

Анализаторы со 180-градусным отклонением ионных пучков имеют следующие недостатки:

- источник ионов находится в области действия краевого магнитного поля, что приводит к дискриминации по массам;
- наличие краевого магнитного поля в области приемной щели детектора затрудняет применение электронного умножителя;
- нельзя устранить сферическую aberrацию, которая снижает разрешающую способность;
- магниты имеют большую массу по сравнению с массой секторных анализаторов.