

ОБЩАЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ
ТЕХНИКА

УДК 519.688+539.196+621.384.8

**МОДЕРНИЗАЦИЯ МАГНИТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МИ1201
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ НИЗКИХ
ЭНЕРГИЙ СО СЛОЖНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ**

© 2011 г. В. С. Вукстич, А. И. Имре, А. В. Снегурский

Институт электронной физики НАН Украины

Украина, 88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

E-mail: dep@mail.uzhgorod.ua, snegursky.alex@gmail.com

Поступила в редакцию 28.05.2010 г.

После доработки 16.09.2010 г.

Описана модернизация масс-спектрометра МИ1201 с целью его использования в экспериментах по исследованию процессов диссоциативной ионизации сложных органических молекул электронным ударом. Модернизация коснулась источников пучков электронов и молекул, а также системы их питания. Модернизированный вариант МИ1201 позволяет работать с молекулами в газовой фазе и исследовать эффективность их фрагментации под действием электронного удара в диапазоне энергий электронов от порогового значения до 100 эВ. Энергетическое разрешение в этом диапазоне составляет <0.5 В. Измерение эффективности ионизации и фрагментации исходных молекул полностью автоматизировано. Цифровая обработка экспериментальных данных с применением пакета прикладных программ позволяет надежно идентифицировать продукты реакций, определять их изотопный состав, пороги ионизации и появления фрагментов.

ВВЕДЕНИЕ

Магнитные масс-спектрометры МИ1201 [1, 2] к настоящему времени несколько устарели. Но при соответствующей модернизации МИ1201 его можно эксплуатировать и далее.

Для модернизации МИ1201 заводом-изготовителем (ОАО SELMI, Сумы) разработана система управления и развертки (с.у.р.), связанная с управляющим компьютером IBM PC [3]. Цифровая обработка данных значительно упростила настройку и управление масс-спектрометром, повысила точность количественных измерений. Но заводская модернизация не коснулась ламповых блоков питания, и поэтому серийный источник ионов позволял измерять интенсивности пиков в масс-спектрах только при ускоряющем электроны напряжении от 30 В и выше. Стандартные источники ионов МИ1201 предназначались для анализа изотопного состава только веществ в газообразном состоянии или паров металлов и их сплавов. Без конструктивных изменений они не могут использоваться для исследования веществ в порошкообразной или жидкой фазе.

В последние годы актуальными стали исследования припороговых энергетических зависимостей эффективности ионизации и фрагментации (э.з.э.и.ф.) сложных органических соединений (в том числе и биомолекул) в области энергий 8–12 эВ. Для реализации таких исследований требовалась модернизация источника ионов МИ1201 [4]. В первую очередь необходимо было создать

источник пучка органических молекул в газовой фазе и источник электронов низких энергий ($E < 10$ эВ) с разбросом по энергиям $\Delta E_{1/2} < 0.5$ эВ. Это потребовало изменений в системе питания источника ионов. Кроме того, имело смысл автоматизировать процедуру измерения э.з.э.и.ф. молекул.

Необходимо отметить, что без предварительной заводской модернизации масс-спектрометра дальнейшее его усовершенствование было бы проблематично из-за недостатков канала регистрации ионов серийного МИ1201.

МОДЕРНИЗАЦИЯ КАНАЛОВ РЕГИСТРАЦИИ ИОНОВ, УПРАВЛЕНИЯ И РАЗВЕРТКИ МАСС-СПЕКТРОВ

Представление о масс-спектрометре после его модернизации дает описание его функциональных возможностей:

– повышение на два порядка (до 10^{-16} А) чувствительности регистрации ионов и снижение дрейфа и флуктуации нулевого уровня электрометра до 0.5 мВ за счет применения малощумящих полупроводниковых твердотельных электрометров;

– возможность преобразования снимаемого с электрометра напряжения в частоту импульсов с крутизной преобразования 50 кГц/В для дальнейшей цифровой обработки сигнала на э.в.м.;

– стабилизация индукции магнитного поля анализатора масс и прецизионная импульсная развертка спектра масс с минимальным шагом 10^{-4} а.е.м. за счет применения генератора цифровой развертки с преобразователем частота–ток и стабилизатора температуры генератора импульсов;

– применение управляющей э.в.м. с прикладной программой *M_one* для создания юстировочной среды, в которой все функциональные возможности МИ1201 реализуются через элементы иерархического меню;

– возможность точной калибровки шкалы в произвольном диапазоне масс по двум реперным пикам (даже существенно различающимся по интенсивности);

– возможность многократной циклической попеременной центровки пиков с последующим определением их относительных интенсивностей и погрешностей;

– возможность сохранения визуализации записанных в графическом и цифровом форматах масс-спектров на жестком диске.

Все это позволяет оперативно и всесторонне исследовать масс-спектры фрагментов сложных органических молекул.

МОДЕРНИЗАЦИЯ ИСТОЧНИКА ИОНОВ И ЕГО ПИТАНИЯ

Модернизации подверглись электронная пушка и источник молекул. Изменена также система питания источника ионов. Для этого один из двух газовых источников ионов МИ1201 (см. [5, рис. 18а]) был реконструирован так, чтобы сохранилась возможность записи масс-спектров при любой постоянной энергии электронов, а также можно было бы автоматически проводить измерения э.з.э.и.ф. молекул.

Источник электронов содержит три анода, коллектор электронов и катод косвенного или прямого накала. В электродах A_1 – A_3 пушки, изготовленных из полированных пластинок из нихрома размером 7×15 мм и толщиной 0.4 мм, имеются отверстия $\varnothing 1.5$ мм, формирующие пучок круглого сечения. Зазор в 1 мм между электродами пушки фиксируется керамическими шайбами. Ускоряющим электродом A_3 служит боковая стенка ионизационной камеры. Через противоположную к электроду A_3 стенку камеры пучок электронов проходит в коллектор. Отверстие в этом электроде камеры увеличено до 6 мм, чтобы поток электронов регистрировался корректно с учетом его углового расхождения и влияния на его траекторию провисающего в камеру вытягивающего ионы потенциала. В качестве коллектора электронов служит цилиндр Фарадея. Глубина коллектора и форма его дна исключают влияние вторичной эмиссии на результаты измерения тока

пучка. Размеры собранной электронной пушки вместе с коллектором – $15 \times 30 \times 8$ мм.

В результате модернизации источника электронов и системы его питания стало возможным получать пучки электронов с энергиями 8–10 эВ и $\Delta E_{1/2} < 0.5$ эВ. Модернизация дала возможность также управлять энергией электронов от э.в.м. и таким образом автоматизировать процедуру измерений э.з.э.и.ф. молекул. На рис. 1 приведены схемы пушки, системы управления энергией пучка электронов, а также цепей измерения ускоряющего напряжения электронов U_e и тока пучка I_e .

Электронная пушка питается от высокостабильных источников постоянного тока. Потенциалы анодов A_1 и A_2 относительно катода регулируются потенциометрами R_1 и R_2 . Источник ускоряющего электроны напряжения – стабилизатор П4105, усовершенствованный с целью возможности программного управления его выходом от внешнего источника опорного напряжения. В нашем случае это 12-разрядный цифроаналоговый преобразователь PISO-DA2 [6]. При ручном управлении используется внутренний источник опорного напряжения П4105.

Резистор R_3 и микроамперметр включены в цепь измерения тока электронов I_e . Падение напряжения на сопротивлении R_3 при токе 100 мкА составляет 10 В. Резисторы R_4 и R_5 составляют делитель в цепи измерения ускоряющего электроны напряжения U_e . При ускоряющем напряжении 100 В на резисторе R_5 падает 10 В. Эти оба напряжения преобразуются в цифровые коды 32-канальным 12-разрядным аналого-цифровым преобразователем PISO-813 [7].

Источник ионов МИ1201 находится под высоким напряжением (1–5 кВ) относительно корпуса анализатора. Поэтому измерительные и управляющие цифровые преобразователи, вольтметры, микроамперметры и источники питания изолированы от земли оптической развязкой на 3 кВ постоянного тока.

Связь аналоговых и цифровых модулей управления и регистрации с э.в.м. и между собой показана на рис. 2 (ряд цифровых контрольных приборов на рисунке не показан). В системе автоматического измерения э.з.э.и.ф. молекул задействованы электрометр с.ур. для регистрации тока ионов и стабилизатор магнитной индукции анализатора для сканирования контура пика. В канале регистрации выхода ионов $AЦП_1$ [8] преобразует в цифровой код выходное напряжение электрометра, пропорциональное ионному току I_i . Через преобразователь $ЦАП_1$ [8], выполняющий функцию альтернативного к с.ур. источника развертки спектра, э.в.м. сканирует контур пика и находит максимум его интенсивности. Соответствующее ему управляющее напряжение $U_{упр}$ контролируется вольтметром В7-34А. Э.в.м. удерживает на выходе стабилизатора индукции это $U_{упр}$, т.е. макси-

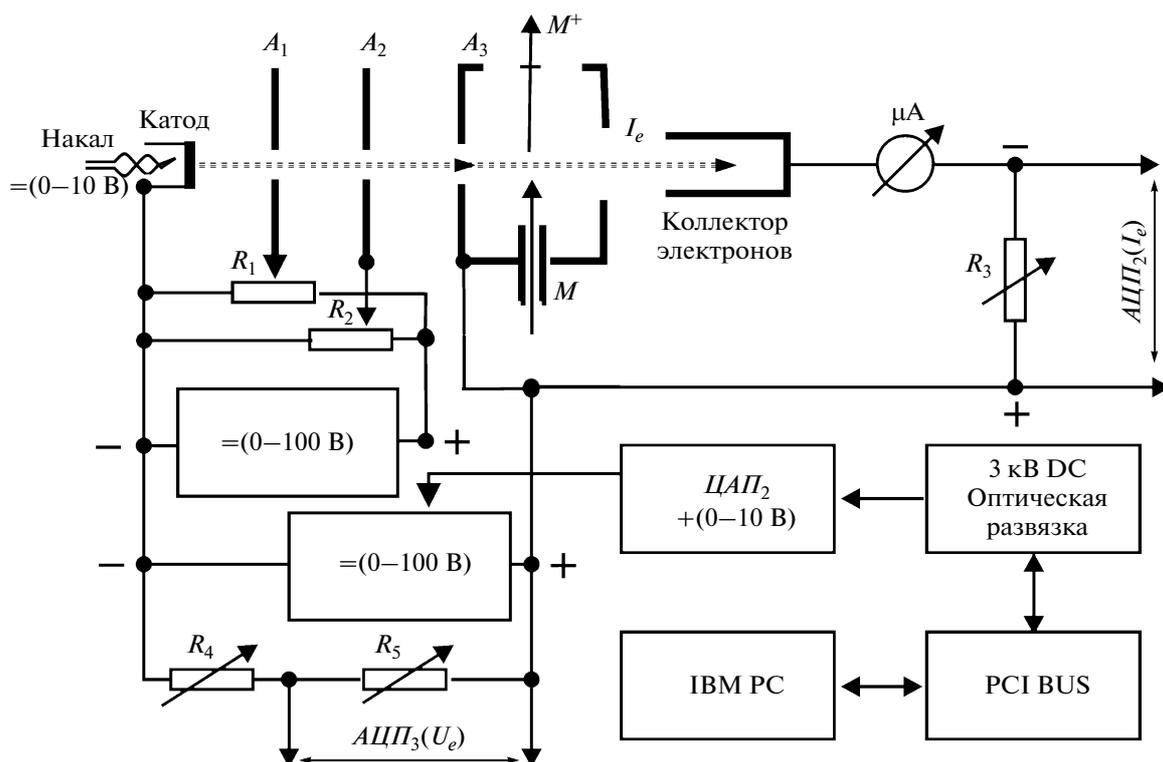


Рис. 1. Блок-схема питания электронной пушки источника ионов.

мум пика на входной щели приемника ионов на протяжении всего процесса измерений. Выходное напряжение U_e управляемого источника питания П4105 задается командами э.в.м. через ЦАП₂.

Эффузионный источник пучка молекул представляет собой тонкостенный резервуар из нержавеющей стали $\varnothing 15$ мм, в котором помещается исследуемое вещество (порошок). Резервуар снабжен паропроводом из керамической трубки $\varnothing 4$ и длиной 10 мм, изолирующей его по постоянному току от ионизационной камеры. Поток молекул формируется расположенным непосредственно на входе в камеру каналом $\varnothing 2$ мм. Необходимая для исследований концентрация молекул создается термическим нагревом резервуара вольфрамовым нагревателем, питающимся от стабилизированного источника тока. Температура резервуара измеряется градуированной хромель-алюмелевой термопарой.

Поток молекул M в ионизационную камеру направлен перпендикулярно пучку электронов (пучки пересекаются в плоскости рис. 1). В верхней стенке камеры параллельно оси пучка электронов имеется прямоугольная щель размером 1×5 мм, служащая для вытягивания ионов.

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Для автоматизации измерений э.з.э.и.ф молекул, вольт-амперных характеристик (в.а.х.) электронной пушки и кривых задержки электронов авторами была разработана соответствующая прикладная программа Mi_4105m. Она написана на языке Borland Pascal 7.0 и обеспечивает:

- предварительную установку “по умолчанию” параметров измерения;
- управление энергией бомбардирующих электронов;
- регистрацию ускоряющего электроны напряжения;
- регистрацию тока для каждого значения энергии электронов;
- сканирование контура исследуемого пика с целью определения положения максимума интенсивности пика, вывод его на входную щель приемника ионов и удержание максимума пика на щели в процессе измерений;
- регистрацию тока ионов в максимуме пика;
- вывод на дисплей в масштабе реального времени измеренных данных в цифровом и графическом виде;
- измерение в.а.х. электронного пучка и кривых задержки электронов;
- сохранение полученных данных на жестком диске в формате ASCII;

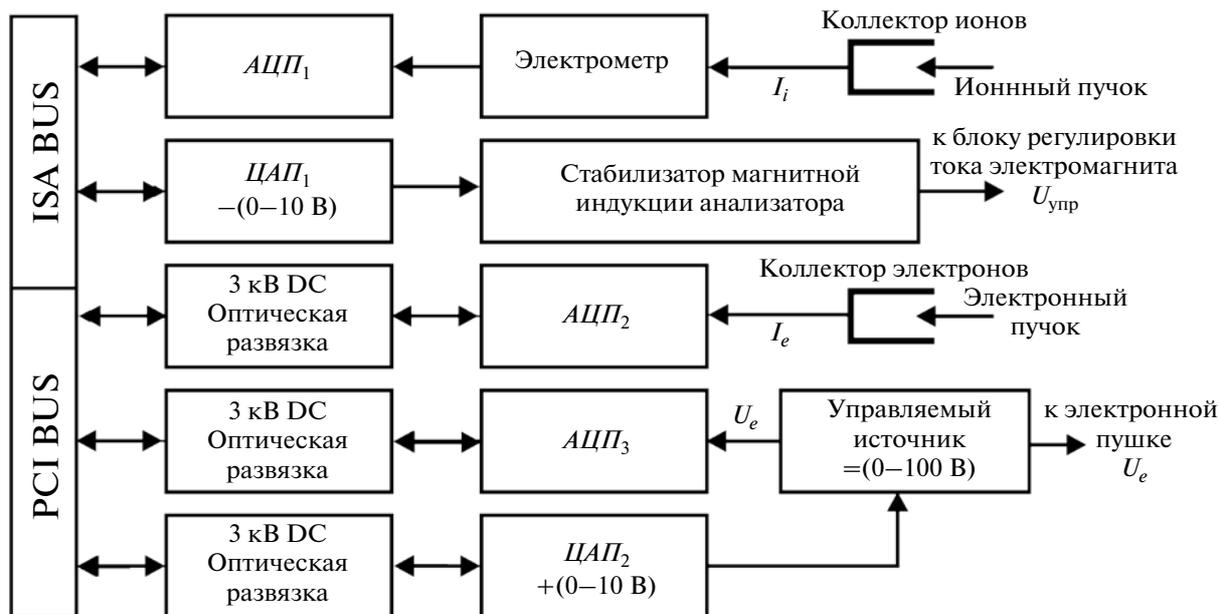


Рис. 2. Блок-схема сканирования пиков и измерения энергетических зависимостей эффективности ионизации и фрагментации молекул.

– предварительную обработку данных (сглаживание цифровым фильтром Марме или методом наименьших квадратов) и их визуализацию на дисплее компьютера.

Далее рассмотрим алгоритм процедуры автоматизированного измерения э.з.э.и.ф. молекул. При первом запуске программы по умолчанию загружаются типовые параметры измерений (шаг и диапазон изменения энергии электронов, количество точек и циклов измерений при заданной энергии электронов и т.д.). Однако перед началом каждого измерения любой из текущих параметров может быть изменен с помощью клавиатуры.

Интерфейс программы Mi_4105m представляет собой меню, содержащее элементы, включаемые и выключаемые клавишами клавиатуры F1–F10.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим некоторые результаты, такие как масс-спектры, в.а.х. пушки и пороговые э.з.э.и.ф. для некоторых фрагментов исследованной молекулы *D*-метионина, полученные на модернизированном масс-спектрометре. Это позволит нам оценить новые возможности МИ1201 после его модернизации.

На рис. 3 представлен масс-спектр молекулы *D*-метионина ($C_5H_{11}NO_2S$), записанный в цифровом формате при энергии электронов 70 эВ и температуре источника молекул 115°C. Запись спектра сделана с шагом сканирования, равным 5% от ширины щели анализатора, что соответствует шагу по массе ~ 0.035 а.е.м. Видно, что пики, разли-

чающиеся по массе на единицу, симметричны и полностью разрешены, а уровень фона между пиками пренебрежительно мал. Сравнение масс-спектра на рис. 3 с аналогичным спектром из работы [9] показало незначительные различия в соотношениях интенсивностей основных пиков, обусловленные, по-видимому, различием условий экспериментов. Исследованная нами зависимость выхода ионов для одного из фрагментов ($m/z = 30$ а.е.м.) молекулы от температуры резервуара показала линейное поведение в полулогарифмической шкале, что свидетельствует об отсутствии термической фрагментации этой молекулы при температуре от 90 до 120°C. Температура плавления *D*-метионина составляет около 200°C [10].

Как известно, даже в хорошо сфокусированном пучке при изменении ускоряющего напряжения U_e несколько изменяются как поперечное сечение, так и ток пучка. Поэтому в.а.х. пушки практически никогда не достигает полного насыщения. Так как количество образованных ионов пропорционально количеству ионизирующих электронов, то для каждого значения энергии необходимо знать и ток электронов. Для получения корректных результатов необходимо, чтобы пучок электронов был всегда сфокусирован и не выходил за пределы пучка молекул. Это позволяет приводить результаты измерений выхода ионов к единице заряда электронов.

На рис. 4 представлено семейство в.а.х. новой электронной пушки источника ионов, измеренное при трех различных режимах ее питания. Как видно, в зависимости от соотношения потенциа-

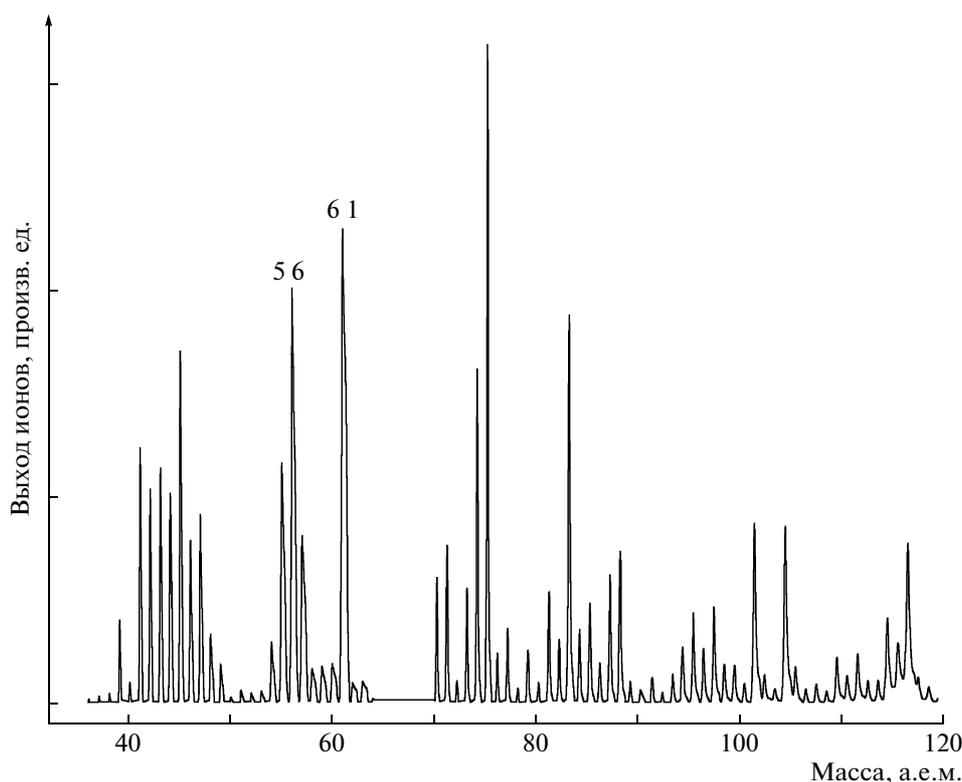


Рис. 3. Участок масс-спектра молекулы *D*-метионина при $E = 70$ эВ.

лов U_1 и U_2 на анодах A_1 и A_2 изменяется и характер изменения тока при увеличении потенциала U_3 на аноде A_3 . Настройка пушки на оптимальный режим работы достигается путем экспериментального подбора трех потенциалов следующим образом: сначала, комбинируя различные пары постоянных значений $U_2 = 20\text{--}50$ В и $U_3 = 10\text{--}15$ В, для каждой из них подбирается такое значение U_1 , при котором ток пушки достигает своего максимума; далее для данной пары значений U_1 и U_2 измеряется в.а.х. В результате исследований различных режимов пушки было установлено, что при определенных условиях ток электронов практически достигает насыщения. Насыщение достигается тем раньше, т.е. при более низких значениях U_3 и U_1 , чем ниже потенциал U_2 (кривые 2, 3). При этом уменьшается и величина тока насыщения. При некоторых режимах, например $U_2 = 50$ В и $U_1 = 9.1$ В, ток пушки растет непрерывно (кривая 1). Однако ток во всех режимах появляется только при $U_3 > 1\text{--}2$ В из-за контактной разности потенциалов пушки. Поэтому истинная энергия электронов всегда меньше U_3 .

Известно, что в серийном источнике ионов ток электронов не зависит от их энергии благодаря наличию стабилизатора тока эмиссии. Поэтому измерения э.з.э.и.ф. молекул с модернизированным вариантом источника электронов желательно проводить только в режиме насыщения

тока пушки. Следует также отметить, что направление оси пучка электронов в модернизированном варианте источника ионов осталось неизменным, поэтому имеется возможность, в случае необходимости, использовать фокусирующее магнитное поле. Семейство в.а.х. на рис. 4 измерено в отсутствие магнитного поля.

На рис. 5 представлены припороговые зависимости выхода положительных ионов фрагментов $m/z = 61$ а.е.м. (кривая 1) и $m/z = 56$ а.е.м. (кривая 2) молекулы *D*-метионина от энергии электронов, измеренные с шагом 0.1 эВ. Настройка электронной пушки при этом соответствовала кривой 3 на рис. 4. Калибровка шкалы энергий выполнена по известному порогу появления 12.43 ± 0.10 эВ фрагмента $m/z = 61$ а.е.м. [11]. Погрешность калибровки энергетической шкалы составляла ± 0.1 эВ. Перед калибровкой энергетической шкалы измеренные зависимости были скорректированы путем их свертки с распределением электронов по энергиям. Методика определения порогов появления фрагментов основана на аппроксимации данных методом наименьших квадратов [12].

Необходимо отметить, что измеренные в эксперименте пороги появления фрагментов всегда смещены от истинных в сторону больших энергий на несколько электронвольт из-за контактной разности потенциалов электродов электронной пушки. Кроме того, некоторое увеличение

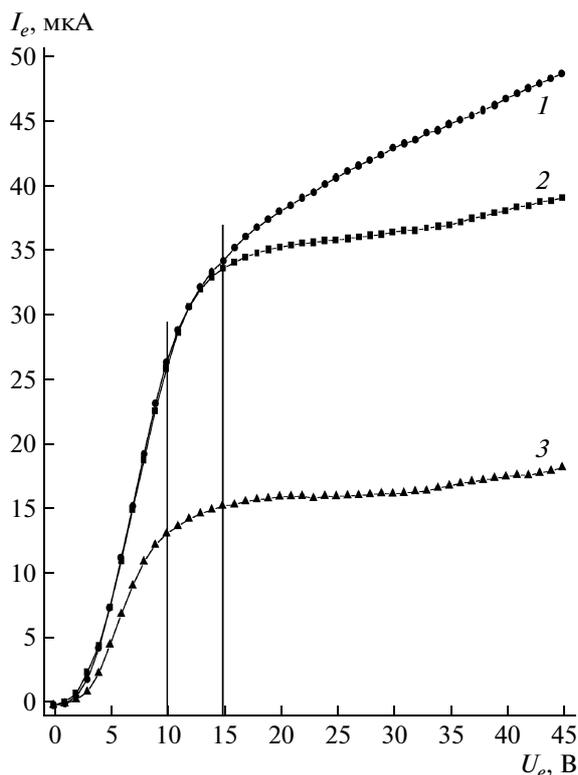


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики электронной пушки в зависимости от режимов 1–3 питания анодов; U_1-U_3 – потенциалы в вольтах, при которых пушка была настроена на максимум тока:

№	U_1	U_2	U_3
1	9.1	50	20
2	8.2	50	15
3	6.7	30	20

энергии появления дает и пороговая чувствительность системы регистрации ионов. Величина этого смещения тем меньше, чем больше ток электронов и концентрация молекул. На экспериментальные пороги появления фрагментов влияет также однородность электронов по энергии из-за наличия высокоэнергетического крыла распределения электронов. Калибровка шкалы энергий корректно учитывает суммарный эффект смещения порогов только в том случае, если энергии появления фрагментов исследуемой молекулы и эталона близки и измерены в идентичных условиях [2].

ВЫВОДЫ

В результате модернизации серийного масс-спектрометра МИ1201 существенно расширились его функциональные возможности. При этом сохранились технические характеристики, а юстировка среды, процедуры записи масс-спектров,

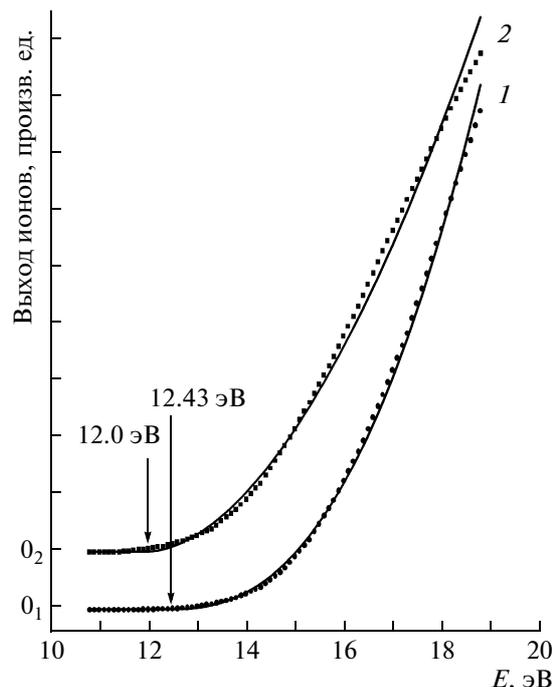


Рис. 5. Пороговые э.з.э.и.ф. для фрагментов молекулы D-метионина: 1 – $m/z = 61$ а.е.м., 2 – 56 а.е.м.

измерение э.з.э.и.ф. для фрагментов и цифровая обработка результатов значительно упростились благодаря использованию новой системы управления и регистрации, управляющей э.в.м. и специализированным цифровым картам сбора данных. При этом для исследования масс-спектров удобнее использовать программу с.у.р. M_one, а для измерения э.з.э.и.ф. молекул только программу Mi_4105m.

К положительным результатам выполненной нами модернизации можно отнести следующие:

- создание эффузионного источника молекулярного пучка с концентрацией молекул в области столкновений порядка 10^{10} см^{-3} ;
- создание нового источника электронов – пушки с тремя анодами и управляемым от э.в.м. питанием; ток пучка электронов составляет 15–50 мкА (без магнитной фокусировки) при разбросе по энергии $\Delta E_{1/2} < 0.5 \text{ эВ}$ в интервале до 100 эВ;
- возможность автоматического исследования параметров пучка электронов;
- создание при помощи интерфейсных цифровых карт и прикладной программы автоматизированной системы измерения э.з.э.и.ф. молекул;
- возможность сканирования контура пика для нахождения его максимума и стабилизации магнитной индукции анализатора на этом максимуме;
- визуализация на дисплее э.в.м. результатов измерений в режиме реального времени и сохранение данных на жестком диске.

Необходимо отметить, что созданная миниатюрная электронная пушка позволяет получать токи до 50 мкА без фокусирующего магнитного поля и до 250 мкА – с магнитной фокусировкой. При соответствующей настройке пушки однородность электронов в пучке улучшается с уменьшением тока электронов.

Из опыта эксплуатации модернизированного масс-спектрометра МИ1201 мы можем утверждать, что при относительно небольших финансовых затратах создан современный автоматизированный исследовательский комплекс. В будущем имеется возможность дальнейшего улучшения характеристик источника ионов путем замены электронной пушки селектором электронов (в оптимальном варианте – 90-градусным), а формирующего канала эффузионного источника молекул – многоканальной пластиной.

Авторы выражают благодарность руководству Отделения физики и астрономии Национальной Академии наук Украины (НАНУ) и Института электронной физики НАНУ за финансовую помощь и поддержку проекта модернизации МИ1201 как уникального экспериментального оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jonstone R.* Mass-spectrometry for organic chemists. Cambridge University Press, 1972 (*Джонстон Р.* Руководство по масс-спектрометрии для химиков-органиков. М.: Мир, 1975).
2. *Сидоров Л.И., Коробов М.В., Журавлёва Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. Техническое описание на СУР к масс-спектрометрам серии МИ1201. 2008, Сумы, ОАО SELMI.
4. *Vukstich V.S., Imre A.I., Snegursky A.V.* // Techn. Phys. Lett. 2009. V. 35. № 12. P. 1071.
5. Масс-спектрометр МИ1201 У42, ТУ 25-05-1448-73. Приложение к руководству по эксплуатации. Альбом схем № 1 с рисунками 1–50 ЦФЗ.394.18 РЭ. 1973. Сумы, Завод электронных микроскопов.
6. ICP DAS, Data Acquisition Board PISO-DA2, User Manuals; <http://holit.ua>
7. ICP DAS, Data Acquisition Board PISO-813, User Manuals; <http://holit.ua>
8. NuDAQ. ACL-8112 Series Enhanced Multi-Functions Data Acquisition Cards.
9. National Institute of Standards and Technology. Standard Reference, Databases, NIST Chemistry Webbook; <http://webbook.nist.gov/chemistry>
10. Химическая энциклопедия в 5-ти томах / Под ред. И.Л. Кнунянца. Т. 3. М.: Большая российская энциклопедия, 1992.
11. *Svec H.J., Junk G.A.* // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 89. P. 790.
12. *Zavilopulo A.N., Snegursky A.V.* // Techn. Phys. Lett. 2002. V. 28. P. 913.