Publ. V Reunió Espanyola del Buit i les seves Aplicacions (Barcelona 1979)

DISSENY I CONSTRUCCIO DE UN ESPECTROMETRE DE MASSES DE DOBLE ENFOC. APLICACIONS.

J. Rivera[+] i A. Figueras[++]
[+] Institut de Quimica. CSIC. Barcelona
[++] Dept. Electricitat i Magnetisme. Fac. de Fisica. Universitat de Barcelona.

S'ha construit un espectròmetre de masses de doble enfoc, permetent d'obtenir un poder de resolució de 2500, amb un radi de curvatura del sector magnètic de 8 cm.

S'ha utilitzat una òptica iònica que corregeix les aberracions de segon ordre en direcció i energia, de tipus Hintenberger i König, amb una disposició de l'allotjament de la font d'ions que permet l'adaptació de l'instrument a diferentes aplicacions.

Després d'haver estat utilitzat en l'anàlisi de compostos volàtils mitjançant una font d'ions per impacte electrònic, es projecte la instal.lació de una font d'ions secundaris, amb una òptica de transferència, per a utilitzar el poder de resolució elevat de l'instrument sense pèrdua de sensibilitat.

INTRODUCCION

Un espectrómetro de masas produce un conjunto de iones representativo de una muestra, y los separa en función de su relación masa/carga gracias a las propiedades de los campos eléctricos y magnéticos sobre los iones que los atraviesan.

De entre las diferentes características de un espectrómetro de masas, el poder de resolución, definido como la capacidad del instrumento para separar iones de masas vecinas, cobra un relieve especial en aquellas aplicaciones en que sea importante la identificación de grupos de iones que puedan dar lugar a superposiciones a la misma masa nominal. Podemos citar el ejemplo de la masa 28, en que para separar las señales correspondientes a los iones CO^+, $C_2H_4^+$, N_2^+ y Si^+, sería necesario un poder de resolución superior a 2000.

ESPECTROMETROS DE MASAS MAGNETICOS DE DOBLE ENFOQUE

Los iones de masa m y carga e, que atraviesan un campo magnético homogéneo de inducción B, habiendo sido acelerados bajo una tensión V, siguen una trayectoria circular de radio a_m (en unidades MKS):

$$a_m = \sqrt{\frac{2mV}{e}} \cdot \frac{1}{B}$$

y segun esta fórmula , obviamente, los iones de masas diferentes, recorrerán diferentes trayectorias y serán separados. Aparte de esta propiedad separadora, el campo magnético posee la propiedad de corregir la dispersión en dirección de un haz de iones monoenergético.

En un espectrómetro de masas magnético se pretende, en definitiva, conseguir, de la rendija de entrada del instrumento, una imagen lo mas fina posible, y de la calidad de esta imagen dependerá principalmente el poder de resolución del instrumento $R=M/\Delta M$ (siendo ΔM el incremento de masa mínimo que el instrumento puede separar, a la masa M).

Las operaciones de ionización de la muestra, aceleración de los iones y formación del haz, llevan inherentes dos fenómenos principales de aberración que tienden a deteriorar la imagen, y pueden expresarse por, α_e o dispersión en dirección de un rayo (ángulo formado por el rayo considerado y el rayo medio) y β o dispersión en velocidad (velocidades de los iones comprendidas entre v_o y $(1+\beta).v_o$).

Los espectrómetros de masas de doble enfoque corrigen ambas aberraciones y utilizan corrientemente la combinación de un campo eléctrico y de un campo magnético en tandem, utilizando sus propiedades de focalización en dirección y compensando las dispersiones en velocidad (o energía) haciéndolas iguales y de signo contrario.

El desplazamiento lateral a la distancia ℓ''_m (distancia entre la salida del campo magnético y la imagen formada por éste) de un rayo (α_e, β), con relación al rayo medio, puede expresarse por:

$$[1] \qquad y_B = a_m \left(B_1 \alpha_e + B_2 \beta + B_{11} \alpha_e^2 + B_{12} \alpha_e \beta + B_{22} \beta^2\right) + \text{términos de orden superior}$$

donde a_m es el radio de la trayectoria media en el analizador magnético.

La expresión [1] introduce la noción de orden de enfoque en un espectrómetro de masas.

En efecto, Johnson y Nier (1), publican, en 1953, los primeros trabajos teóricos conducentes a la construcción de un instrumento de doble enfoque de segundo orden en dirección, estableciendo una ecuación del tipo:

$$[2] \qquad y_B = A\alpha + B\beta + C\alpha^2$$

y calculan los valores de los parámetros ópticos que anulan A, B y C en un sistema constituido por un campo electrostático radial y un campo magnético homogéneo en tandem. La mayoría de espectrómetros de masas de doble enfoque se basan en estos resultados.

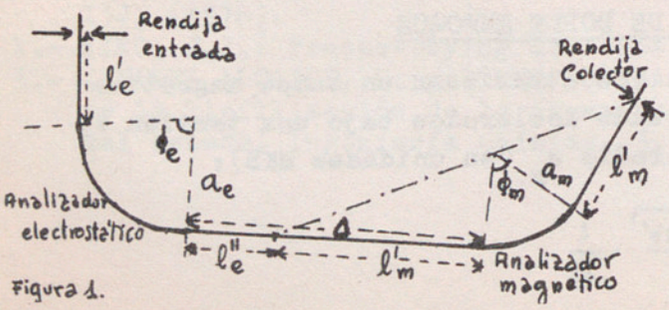

Figura 1.

Posteriormente, Hintenberger y König (2), efectúan el desarrollo teórico de todos los coeficiente de la ecuación [1] en función de los parámetros ópticos de la figura 1, obteniendo un sistema de cinco ecuaciones:

$$B_1=0,\ B_2=0,\ B_{11}=0,\ B_{12}=0,\ B_{22}=0$$

en función de ocho incógnitas: $\phi_m, \varepsilon'_m, \varepsilon''_m, \sqrt{2}\,\phi_e, \frac{a_e}{a_m}, \frac{l'_e}{a_m}, \frac{\Delta}{a_m}, \frac{l''_m}{a_m}$ de manera que tres de estas incógnitas pueden escogerse libremente y las cinco restantes ser expresadas en función de estos tres parámetros.

PARAMETROS OPTICOS

Según las consideraciones teóricas de Hintenberger y König, es posible la construcción de un espectrómetro de masas de doble enfoque completo de segundo orden en un punto.

Puesto que existe una cantidad infinita de soluciones posibles del sistema de ecuaciones, para la elección de los parámetros arbitrarios, impondremos las condiciones:

a) todas las cantidades deben ser reales y los ángulos de los campos electrostático y magnético positivos.
b) Las distancias objeto e imagen para el analizador electrostático deben ser positivas y mayores que cero.
c) La imagen final debe encontrarse fuera de todo campo eléctrico o magnético.
d) La fuente de iones debe estar suficientemente alejada del analizador electrostático para evitar interacciones entre éste, el campo acelerador y el sistema de producción de iones.

Escogiendo arbitrariamente un radio de la trayectoria media en el sector magnético de a_m=8 cm y ε'_m y ε''_m nulos se obtiene:

a_e cm.	ϕ_e	l'_e cm.	l''_e cm.	ϕ_m	l'_m cm	l'' cm	ε'_m	ε''_m
10,2096	84° 30'36"	3,8144	5,4151	55°	22,0761	11,3912	0	0

Con estos parámetros se hace posible el cálculo de las características teóricas del instrumento (3):

a) aumento lateral total: A_1 = 0,6553, calculado como producto de los aumentos del campo electrostático y del campo magnético
b) anchura de raya: Para una anchura de la rendija de entrada S'_e, la imagen formada S''_m = 0,6553 S'_e.
c) separación de masas: definida para uno por ciento de diferencia de masas D = 0,0637 cm
d) poder de resolución teórico: estableciendo como condición necesaria que la separación de masas debe ser igual o superior a la anchura de raya, se obtiene: $M/\Delta M = 9{,}7225/S'_e$

para $S'_e = 25\,\mu$, $M/\Delta M = 3889$

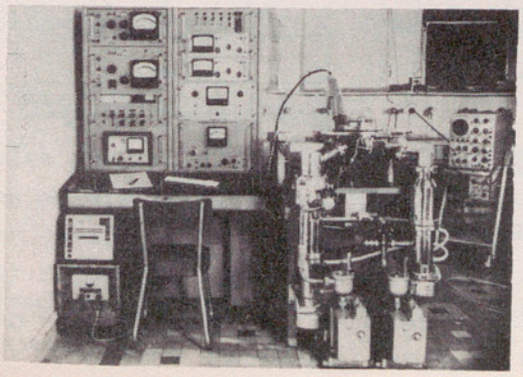

fig.2

CONSTRUCCION

En el espacio resumido de que se dispone no es posible proceder a una descripción detallada del instrumento, que puede sintetizarse en dos apartados: a) Disposición general. Montaje mecánico y vacío. b) Unidades de control y medida. Unidades de alimentación.

La figura 2 es una vista general del instrumento.(4)
a) Se ha escogido una disposición general con vistas, principalmente, a hacer posible la adaptación de la fuente de iones y su alojamiento a las diferentes posibilidades de aplicación del instrumento.

El espectrómetro está asi constituído por dos partes separadas en cuanto al vacío, comprendiendo la fuente de iones y la primera rendija ajustable por un lado, y por otro las placas de deflexión Y y Z, el analizador electrostático, el monitor, el analizador magnético, la segunda rendija ajustable y el multiplicador de electrones.

Se ha construído, en esta primera parte del trabajo, una fuente de iones por impacto electrónico de tipo Nier, con la que se han obtenido los resultados que se describen. El electroiman suministra un campo magnético máximo de 16000 gauss, que permite alcanzar una masa M = 300 para una tensión de aceleración de 2500 voltios. Se utiliza un multiplicador de electrones con un convertidor de iones a electrones, seguido por 17 dinodos de Cu-Be.

El vacío secundario se obtiene gracias a dos bombas difusoras de aceite de 100 l/sec, con trampas de nitrógeno líquido. La medida del vacio se efectúa con dos sondas de ionización para el secundario y una Pirani para el primario.

b) Las diferentes unidades eléctricas, alimentan las partes antes descritas, permitiendo obtener, por barrido del campo magnético, un espectro de masas sobre papel sensible al U.V. o bien la medida de la intensidad de corriente correspondiente a una masa determinada en el amplificador de la salida del multiplicador de electrones. El sistema de control de vacio proteje las alimentaciones de alta tensión de la fuente de iones y del multiplicador de electrones en caso de sobrepresión. Una válvula magnética permite aislar el secundario del primario, en caso de sobrepresión del último.

RESULTADOS La fig.3 representa la masa 27, obtenido con S_e'=0,025mm y 0,25mmen el colector. La anchura de raya es de 0,022 mm. La variación de la anchura de las rendijas de la fuente de iones y del colector, permite pasar de bajo a alto poder de resolución. La figura 4 es un registro de las masas 27, 28 y 29. Se insinua a 28 un doblete, visible en la figura 5. La figura 6 es un registro lento de este multiplete a alto poder de resolución. La figura 7 es un fragmento del espectro de una mezcla heptano-etanol.

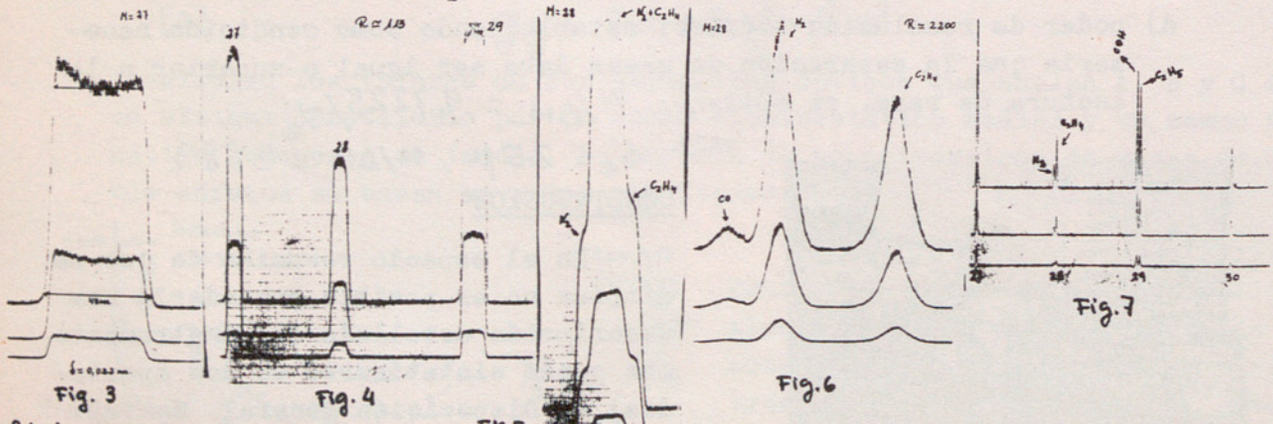

Fig. 3 Fig. 4 Fig5 Fig.6 Fig.7

Refs.:
(1) E.G. Johnson y A.O. Nier Phys. Rev. 91, 10 (1953)
(2) H. Hintenberger y L.A. König Z. Naturforsch. 12a, 140 (1957)
(3) C.A. Mc. Dowell Mass Spectrometry Mc. Graw Hill (1963)
(4) J. Rivera, Tesis Doctoral. Univ. Barcelona (1969)