

6. Бабаков И.М. Теория колебаний. / И.М. Бабаков – М.: Наука, 1965. – 560 с.  
7. Дроздович В.Н. Газодинамические подшипники. / В.Н. Дроздович – Л.: Машиностроение, 1976. – 170 с.  
8. А.с. №1521972 СССР, МКИ<sup>5</sup> F 04 Д 29/04. Щелевое уплотнение. / В.А. Марцинковский, А.Н. Гулый, И.Н. Беда; опубл. 21.10.88, Бюл. №35. – 12 с.

**Горовой С.А. Динамическая стабильность ротора в симметричных уплотнениях насоса**

*Гидродинамические силы в щелевых уплотнениях центробежных насосов играют решающую роль в стабилизации вибрационной активности роторов насосов, а в отдельных случаях дают возможность использовать уплотнения как несущие опорно-уплотнительные узлы «безвальных» агрегатов. Это дает возможность по-новому оценить роль бесконтактных уплотнений проточной части – как основных опорно-уплотнительных узлов центробежного насоса. Ротор центробежного насоса самоустанавливается в симметричных щелевых уплотнениях под действием гидродинамических сил и моментов. Такой ротор в процессе вращения совершает связанные радиально-угловые вынужденные колебания. Граничная по устойчивости угловая скорость вращения обуславливается действием комплекса гидродинамических и геометрических параметров щелевых уплотнений.*

**Ключевые слова:** центробежный насос, щелевое уплотнение, опора-уплотнение, расход жидкости, давление жидкости, напор жидкости, гидродинамические силы, моменты гидродинамических сил, ротор насоса, радиально – угловые колебания.

**Gorovoy S.A. Dynamic stability of rotor in symmetrical gap seals of pump**

*The hydrodynamic forces in slot-hole seals of centrifugal pumps play a leading role in stabilization of vibrational activity of rotary tables of „non-shaftles” pampes. It enables in a new fashion to evaluate a role of contactless seal of a blading section – it the role of reference – strong clusters of a centrifugal pump is removed. Such rotor in proceu of the rotation makes joint radial – angular fluctuations. The offered technique of a blading section of a centrifugal pump with slot – hole seals, wich one play a role of the mated reference – strong clusters. An idea consists in combination of functions of dynamic supports and compressions in the only knot of clearance seal of chempump which substantially simplifies his making and exploitation at the considerable diminishing of parameters and support in the possible limits of level of vibrations of asm. The centrifugal pump has a rotor without non-stop determination in gap seal under the influence of a hydrodynamic force and moment. Such rotor in proceu of the rotation makes joint radial-angular fluctuations. The own frequencys of such fluctuations hang from hydrodynamic and geometric parameter of seal gap.*

*Achievement of this aim will be realized by a grant to the rotor-wheel of possibility freely in the mounting shells of compressions and stabilized in rotary direction at presence of limited after amplitudes of radial-ly-angular and rotary vibrations at maintenance of dynamic firmness on different frequencies of rotation.*

**Keyword:** centrifugal pump, gap seal, bearing seal, liqvid presse, hydrodynamic forces, hydrodynamic moment, rotor of pump.

Дата надходження до редакції: 14.03.2016

Рецензент: д.ф.-м.н., проф. Кузема О.С.

УДК 621.384.8

**МЕТОДИ ПОКРАЩЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК МАС-СПЕКТРОМЕТРІВ**

**О. С. Кузема**, д.ф.-м.н., проф., Сумський національний аграрний університет

**П. О. Кузема**, Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

*Викладено огляд і аналіз сучасних методів покращення основних характеристик статичних мас-спектрометрів. Показано, що досягнення у сфері вдосконалення мас-спектрометричної апаратури може бути одержане за рахунок розробки і застосування нових ефективних методів розділення і фокусування іонних пучків, використання магнітних мас-аналізаторів з великою дисперсією і аналізуючих систем з електричним фокусуванням іонів за напрямком, а також внаслідок корекції сферичних і хроматичних абераций аналізуючих систем зі стаціонарними магнітними та електричними полями.*

**Ключові слова:** мас-спектрометр, дисперсія, роздільна здатність, чутливість, аберації, іонний пучок, енергоаналізатор.

**Постановка проблеми.** Технічний рівень і області практичного застосування будь-якого мас-спектрометра визначаються низкою характеристик, до яких відносяться дисперсія за масами,

роздільна здатність, чутливість, точність вимірювань, діапазон мас, швидкодія. Якщо мас-спектрометр призначено для спеціальних цілей, наприклад, для дослідження космічного простору,

то в числі зазначених характеристик можуть бути і такі, як діапазон робочих тисків, вага, габарити та ін. З часу створення перших мас-спектрометрів [1-3] і до останніх років розробники і дослідники мас-спектрометричної апаратури приділяли постійну увагу пошуку та реалізації можливостей покращення характеристик цих приладів. Створювались нові способи розділення іонів за масами, розроблялись ефективні методи іонізації, вдосконалювались системи введення проби і системи реєстрації іонних струмів. Все це сприяло збільшенню роздільної здатності, підвищенню чутливості і точності мас-спектрометричної апаратури. В даній роботі викладено визначення основних характеристик мас-спектрометрів по уточненій за останні роки термінології та розглянуто сучасні методи покращення характеристик магнітних статичних мас-спектрометрів – самого широкого класу мас-спектрометричних приладів, що володіють найбільш високими значеннями аналітичних параметрів.

**Викладення основного матеріалу дослідження.** Важливим параметром мас-спектрометра є дисперсія  $D_m$ , яка характеризує ефективність розділення іонів за масами. Вона визначається величиною лінійного зміщення іонного пучка в площині приймальної щілини приймача іонів при зміні маси іона і обчислюється за такою формулою:

$$D_m = \frac{\Delta x}{\Delta m} m, \quad (1)$$

де  $\Delta x = x_{m+\Delta m} - x_m$  – лінійне зміщення іонного пучка при відносній зміні маси іонів  $\Delta m/m$ . В літературі інколи вживають термін «дисперсія на 1% маси», під яким розуміють величину відстані  $\Delta x$  між пучками іонів, що відрізняються за масою на один відсоток ( $\Delta x_{1\%} = 0,01 D_m$ ).

Основними характеристиками мас-спектрометра, які визначають його можливості як аналітичного приладу, є роздільна здатність і чутливість. Роздільна здатність – це величина, зворотна мінімальній різниці мас, при якій дві близькі маси ще реєструються приладом роздільно. У відповідності із означенням роздільної здатності очевидно, що відстань між піками спектра мас  $m$  і  $m+\Delta m$ , які реєструються приладом роздільно, дорівнює ширині піка (при цьому вважається, що ширина піка не залежить від маси іонів, що реєструються).

З іншого боку, у відповідності з формулою для дисперсії (1) ширина піка

$$d = \Delta x_{m, m+\Delta m} = D_m \frac{\Delta m}{m}, \quad (2)$$

звідки роздільна здатність

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{D_m}{d}. \quad (3)$$

При електричній реєстрації спектра мас величина роздільної здатності обчислюється по мас-спектрограмі за формулою:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{\Delta x_{m_1, m_2} (m_1 + m_2)}{(d_{k_1} + d_{k_2}) (m_2 - m_1)}, \quad (4)$$

де  $\Delta x_{m_1, m_2}$  – відстань між осями симетрії піків  $m_1$  і  $m_2$ , що реєструються окремо;  $d_{k_1}$  і  $d_{k_2}$  – відповідно ширина піків на рівні  $kh$  ( $h$  – інтенсивність піка,  $k$  – відносна частка інтенсивності піка у відсотках). Числове значення  $k$  встановлюють в залежності від типу і призначення мас-спектрометра.

Чутливість мас-спектрометра визначається мінімальною кількістю речовини, яка може бути зареєстрована. В залежності від типу мас-спектрометра, метода аналізу і фізичних властивостей речовини, що аналізується, чутливість визначається як: а) мінімальна відносна концентрація (%) або мінімальний тиск (Па) аналізованої речовини; б) мінімальний абсолютний вміст аналізованого компонента в пробі (кг). В деяких випадках аналітичні можливості мас-спектрометра визначають за величиною іонного струму найбільш інтенсивного піку спектра мас даної речовини, віднесеною до кількості цієї речовини, введеної в прилад (Ампер/Паскаль).

Постійне розширення галузей використання мас-спектрометричних приладів у науці, техніці і технології обумовлюють необхідність покращення їх аналітичних характеристик. У зв'язку з цим, одне із важливих завдань сучасної мас-спектрометрії полягає у створенні приладів з високою роздільною здатністю і чутливістю. Розглянемо фізичні можливості вирішення цієї проблеми.

Роздільна здатність магнітного мас-спектрометра залежить від іонно-оптичних параметрів джерела іонів і мас-аналізатора і згідно з [4] може бути визначена з достатньою для практичних цілей точністю наступним виразом:

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{D_m}{MS_1 + S_2 + D_m \left( C_1 \alpha^2 + C_2 \frac{\Delta U}{U} \right)}, \quad (5)$$

де  $D_m$  – дисперсія приладу;  $M$  – величина збільшення іонно-оптичної системи приладу в радіальній площині;  $S_1$  і  $S_2$  – відповідно ширина щілини джерела іонів і приймача;  $\alpha$  – кут відхилення іонів від центральної траєкторії в радіальній площині;  $C_1$  і  $C_2$  – коефіцієнти, що характеризують геометрію мас-аналізатора;  $\Delta U/U$  – розбіжність енергій іонів.

Оскільки точний вимір аналізованих компонентів можливий в тому випадку, коли щілина приймача іонів охоплює повністю зображення ширини щілини джерела іонів, то рівняння (5) доповнюється обмеженням:

$$S_2 \geq MS_1 + D_m \left( C_1 \alpha^2 + C_2 \frac{\Delta U}{U} \right).$$

Максимальна роздільна здатність буде, коли

$$S_2 = MS_1 + D_m \left( C_1 \alpha^2 + C_2 \frac{\Delta U}{U} \right),$$

тобто

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{D_m}{2 \left[ MS_1 + D_m \left( C_1 \alpha^2 + C_2 \frac{\Delta U}{U} \right) \right]} \quad (6)$$

Аналізуючи вираз (6), можна вказати фактори, на які слід впливати з метою збільшення роздільної здатності або чутливості мас-спектрометра. Очевидно, що роздільну здатність можна покращити шляхом зменшення ширини вихідної щілини джерела іонів. При зменшенні цієї щілини до нуля одержуємо значення максимальної можливої роздільної здатності приладу, а саме:

$$\left( \frac{m}{\Delta m} \right)_{\max} = \frac{1}{C_1 \alpha^2 + C_2 \frac{\Delta U}{U}} \quad (7)$$

Як видно із (7), гранична роздільна здатність мас-спектрометра не залежить від величини його дисперсії  $D_m$ , а визначається тільки сферичними і хроматичними абераціями. В реальних конструкціях мас-спектрометрів вихідна щілина джерела іонів завжди має певну ширину ( $S_1 \neq 0$ ), тому роздільна здатність, згідно з (5), може бути підвищена за рахунок збільшення дисперсії. При цьому вплив величини  $S_1$  в знаменнику виразу (5) буде зменшуватись при збільшенні дисперсії приладу. Кожен із зазначених вище методів має свої переваги і недоліки. Зокрема, метод збільшення роздільної здатності шляхом зменшення ширини вихідної щілини джерела іонів – найбільш простий за технічною реалізацією. Зменшуючи ширину вихідної щілини до кількох мікронів, в деяких приладах [5, 6] вдавалось одержати роздільну здатність 10000, однак при цьому виникали серйозні труднощі в забезпеченні паралельності вихідної і приймальної щілин приладу і суттєво зменшувалась його чутливість. Вузькі щілини вигідно використовувати у мас-спектрографах, де є можливість зберегти чутливість приладу за рахунок збільшення часу експозиції [7, 8].

У мас-спектрометрах велику роздільну здатність без помітної втрати чутливості одержують шляхом збільшення дисперсії і корекції аберацій. У низці робіт, присвячених удосконаленню мас-аналізаторів з однорідним магнітним полем, застосовано методи корекції сферичної аберації другого порядку. За методом Л. Кервіна [9] сферична аберація другого порядку корегується за рахунок використання похилого входу і виходу іонного пучка по відношенню до прямолінійних границь магнітного поля мас-аналізатора. Центральна траєкторія іонів у цьому випадку утворює із нормаллю до границі поля кут  $\varepsilon_m < 0$ , а значення геометричних параметрів мас-аналізатора при симетричній конструкції приладу ( $L'_m = L''_m = L_m$ ;  $\varepsilon'_m = \varepsilon''_m = \varepsilon_m$ ) визначається наступними співвідношеннями:

$$\operatorname{tg} \varepsilon_m = -\frac{1}{2} \operatorname{tg} \frac{\Phi_m}{2}, \quad (8)$$

$$l_m = \frac{2}{3} \operatorname{ctg} \frac{\Phi_m}{2}, \quad (9)$$

де  $\varepsilon_m$  – кут входження іонного пучка в магнітне поле;  $\Phi_m$  – кут відхилення іонів у магнітному полі;  $l_m = L_m/r_m$  – відстань від джерела іонів і приймача іонів до магнітного поля в одиницях радіуса центральної траєкторії іонів  $r_m$ .

При однаковому куті відхилення іонів у магнітному полі і однаковому радіусі центральної траєкторії іонів довжина траєкторії іонів між джерелом іонів і приймачем в приладі Л. Кервіна менша, ніж у приладі з прямими границями. Разом з тим, мас-аналізатор Л. Кервіна збільшує розходження іонного пучка в аксіальній площині, що може негативно вплинути на чутливість приладу. Більш досконалий мас-аналізатор з точки зору фокусуєчих властивостей запропоновано Г. Хінтенбергером [10]. В ньому застосовано однорідне магнітне поле з криволінійними границями з боку входу і виходу іонного пучка. Якщо джерело іонів і приймач іонів розташовані на однаковій відстані від границь магнітного поля, то радіус кривизни границь поля визначається співвідношенням

$$r_x = r_m \left[ \frac{\operatorname{tg}^3 \frac{\Phi_m}{2}}{2} \right]. \quad (10)$$

Незважаючи на те, що мас-аналізатори із фокусуванням другого порядку складніші у виготовленні і юстируванні, ніж першого, вони застосовуються в ряді приладів серійного випуску [11, 12].

Суттєвий вплив на розширення іонного пучка в площині приймальної щілини магнітного мас-спектрометра можуть заподіяти хроматичні аберації. Їх дія на якість фокусування іонів за напрямком може бути зменшена шляхом обмеження області витягування іонів із камери іонізації джерела іонів шляхом збільшення енергії іонів. Перший із вказаних методів веде до зменшення чутливості приладу, інший – до зменшення діапазону реєстрованих мас іонів. Тому при створенні мас-спектрометрів із покращеними аналітичними параметрами застосовують іонно-оптичні системи, що фокусують іони за напрямком і швидкістю. В. Блекні та Дж. Хілл зробили перехід до аналізуючих систем з подвійним фокусуванням у суміщених однорідному електричному і магнітному полях [13], а К. Бейнбридж [14] і Р. Герцог [15] опублікували теорію подвійного фокусування для випадку послідовного розташування радіального електричного поля і однорідного магнітного поля.

Фізичну сутність подвійного фокусування зручно пояснити на прикладі мас-спектрометра типу «тандем» з подвійним фокусуванням системи Ніра [16]. Іони, що вийшли із щілини  $S_1$  джерела іонів і мають різні швидкості та різні напрямки руху, проходять електричне поле 90-градусного циліндричного конденсатора, який фокусує іони із певними швидкостями, але з різ-

ними напрямками у відповідних точках площини щілини  $S_2$ . Остання є об'єктом для 60-градусного магнітного аналізатора. Фізичні та геометричні параметри аналізатора енергій і аналізатора мас підібрані таким чином, що дисперсія за швидкістю електричного каскаду компенсується дисперсією за масами магнітного каскаду. В цьому випадку на колектор, розташований в площині зображення магнітного аналізатора (щілина  $S$ ), потрапляють іони однакової маси та різних енергій. Мас-спектрометри із подвійним фокусуванням, як правило, є складним і дорогим лабораторним устаткуванням, виготовлення і налагодження якого пов'язане зі значними технічними труднощами.

Більш доступним з точки зору практичної реалізації і досить ефективним методом покращення основних параметрів мас-спектрометра є застосування мас-аналізаторів з великою дисперсією. В приладах з однорідним магнітним полем дисперсія може бути підвищена за рахунок збільшення радіуса центральної траєкторії іонів [1-3] або за рахунок похилого входу і виходу іонного пучка по відношенню до границь магнітного поля ( $\epsilon_m < 0$ ) [16]. Наслідком застосування цих методів є збільшення «оптичних плечей» приладу і ускладнення його вакуумної системи. Тому питання стимулювало розробників до пошуків інших шляхів збільшення дисперсії аналізаторів мас.

В.М. Кельман та інші [17-19] для побудови мас-спектрометрів з великою дисперсією застосували магнітну призму з однорідним двовимірним полем. Магнітною призмою прийнято називати аналізуючу систему, яка розділяє паралельні в радіальній площині іонні пучки без їх фокусування за напрямком. Відхиляюче поле призми двовимірне в тому розумінні, що воно постійне в напрямку, паралельному осі «Y». Спільно з електричними лінзами двовимірна магнітна призма дозволяє створити прилад із просторовим фокусуванням пучка, що є важливою передумовою для підвищення чутливості мас-спектрометра.

При симетричній конструкції іонно-оптичної системи ( $F_1 = F_2 = F$ ;  $\epsilon'_m = \epsilon''_m = \epsilon_m$ ) дисперсія за масами призмового приладу визначається виразом

$$D_m = Ftg\epsilon_m, \quad (11)$$

де  $F$  – фокусна відстань коліматорної і фокусувальної лінз;  $\epsilon_m$  – кут падіння іонного пучка на призму.

Таким чином, в мас-аналізаторі з двовимірним магнітним полем величина дисперсії не залежить від розмірів відхиляючого магнітного поля і може бути збільшена шляхом збільшення фокусних відстаней лінз. Зокрема, у мас-спектрометрі, описаному в роботі [20], при величині фокусної відстані коліматорної та фокусувальної лінз  $F=1000$  мм було одержано дисперсію 15 мм на 1% маси. Роздільна здатність цього мас-спектрометра  $m/\Delta m \approx 3000$  на половині висоти піків при ширині щілини джерела іонів  $S_1=0,1$  мм і ширині щілини

приймача  $S_2=0,35$  мм. Необхідно зауважити, що в приладах з великою дисперсією сферична аберация лінз може помітно зменшити роздільну здатність, тому замість коліматорної та фокусувальної лінз доцільно застосовувати дублети і триплети з квадрупольно-октупольних лінз. Іонно-оптичні системи з такими полями обговорюються в роботах [21-23]. Застосування магнітних мас-аналізаторів із двовимірним полем може бути корисним при розробці прецизійних мас-спектрометричних приладів. Практичні труднощі в одержанні заданих характеристик таких приладів полягають в забезпеченні двовимірності поля призми і складності налагодження іонно-оптичної системи.

Одним із ефективних засобів поліпшення аналітичних характеристик магнітних мас-спектрометрів є застосування неоднорідних магнітних полів із аксіальною симетрією. Н.Є. Олексієвський та інші [24-26] з метою збільшення дисперсії та роздільної здатності мас-спектрометра без збільшення його розмірів і без втрати чутливості використали для розділення іонів за масами неоднорідне магнітне поле, індукція якого в середній площині міжполюсного зазору магніту змінювалась із збільшенням радіуса пропорційно  $r^n$ , тобто

$$B_z = B_m \left( \frac{r_m}{2} \right)^n. \quad (12)$$

Тут  $B_z$  – аксіальна складова вектора індукції магнітного поля;  $r_m$  і  $B_m$  – відповідно радіус центральної траєкторії іонів та індукція магнітного поля на центральній траєкторії;  $n$  – коефіцієнт неоднорідності магнітного поля:

$$n = \left\langle - \frac{\partial B}{\partial r} \frac{r}{B} \right\rangle_{r=r_m}. \quad (13)$$

Дисперсія мас-аналізатора з неоднорідним магнітним полем, як показано в [24, 27], дорівнює

$$D_m = \frac{D_0}{1-n}, \quad (14)$$

де  $D_0$  – дисперсія за масами для однорідного поля.

При симетричній геометрії мас-аналізатора його дисперсія в разі застосування неоднорідного магнітного поля буде в  $(1-n)^{-1}$  разів більша дисперсії мас-аналізатора з однорідним магнітним полем. Якщо при цьому залишити незмінними вихідні щілини джерела іонів і приймача, то роздільна здатність мас-спектрометра також буде збільшена в стільки ж разів за умови корегування абераций. Так, в приладі з радіусом центральної траєкторії іонів  $r_m=152$  мм при коефіцієнті неоднорідності магнітного поля  $n=0,82$  було досягнуто роздільної здатності 11000 на половині висоти піків спектра мас, що дозволило застосувати цей прилад для точного вимірювання мас атомів. Малогабаритний мас-спектрометр для аналізу легких газів мав роздільну здатність 4100 на половині висоти піків при радіусі центральної траєкторії іонів  $r_m=70$  мм і коефіцієнті неоднорідності магніт-

тного поля  $n=0,84$ .

Застосування неоднорідного магнітного поля для розділення і фокусування іонних пучків розширює також можливість підвищення чутливості мас-спектрометрів, оскільки просторове фокусування іонів неоднорідним магнітним полем мас-аналізатора сприяє зменшенню втрат іонів у процесі транспортування іонного пучка через простір розділення його за масами. Аксіальне фокусування іонів здійснюється або полями розсіювання на границях магніту в мас-аналізаторах з двовимірним чи однорідним магнітним полем і похилими границями, або радіальною складовою вектора магнітної індукції в мас-аналізаторах з неоднорідним магнітним полем. Другий спосіб просторового фокусування іонного пучка більш привабливий, оскільки він забезпечує менші габарити мас-аналізатора при однаковій дисперсії за масами.

Теоретичні та експериментальні результати досліджень мас-спектрометрів із неоднорідними магнітними полями, викладені в роботах Н.Є. Олексіївського зі співавторами [24-26], створили передумови для побудови загальної теорії мас-аналізаторів з неоднорідним магнітним полем. Це завдання було вирішене А.Ф. Маловим [28], методику розрахунку таких мас-аналізаторів опублікували О.О. Сисоєв і Г.А. Самсонов [29]. Згідно з теорією А.Ф. Малова, умови фокусування першого порядку за напрямком у радіальній і аксіальній площинах для випадку ортогонального входу і виходу іонного пучка по відношенню до границь магнітного поля мас-аналізатора визначаються наступними співвідношеннями:

$$l_m'' = \frac{l_m' \cos \sqrt{1-n}\varphi_m + \frac{\sin \sqrt{1-n}\varphi_m}{\sqrt{1-n}}}{l_m' \sqrt{1-n} \sin \sqrt{1-n}\varphi_m - \cos \sqrt{1-n}\varphi_m}, \quad (15)$$

$$l_{mZ}'' = \frac{l_{mZ}' \cos \sqrt{n}\varphi_m + \frac{\sin \sqrt{n}\varphi_m}{\sqrt{n}}}{l_{mZ}' \sqrt{n} \sin \sqrt{n}\varphi_m - \cos \sqrt{n}\varphi_m}, \quad (16)$$

де  $l_m'$ ,  $l_m''$  і  $l_{mZ}'$ ,  $l_{mZ}''$  – відносні (в одиницях  $r_m$ ) значення «оптичних плечей» мас-аналізатора в радіальній та аксіальній площинах, відповідно.

Аналіз цих співвідношень показує, що неоднорідне магнітне поле типу  $r^{-n}$  забезпечує просторове фокусування іонного пучка тільки при  $0 < n < 1$ . Для цього достатньо, щоб індукція в міжполюсному зазорі магніту змінювалась в середній площині із збільшенням радіусу за законом

$$B = B_m \frac{r_m + a}{r + a}, \quad (17)$$

де  $a$  – відстань від осі симетрії мас-аналізатора до точки перетину утворюючих ліній конусних наконечників магніту.

Якщо значення параметрів  $n$  і  $\varphi_m$  задані, то умови (15) і (16) можна задовольнити шляхом вибору відстаней від джерела іонів і приймача іонів до границь магнітного поля. При симетричній конструкції приладу ( $l_m' = l_m'' = l_m = L_m/r_m$ ) фокус-

на відстань мас-аналізатора в радіальній площині буде дорівнювати

$$L_m = \frac{r_m}{\sqrt{1-n}} \operatorname{ctg} \frac{\sqrt{1-n}\varphi_m}{2}. \quad (18)$$

Порівнюючи співвідношення (13) і (18), можна бачити, що для підвищення дисперсії та роздільної здатності мас-спектрометра з неоднорідним магнітним полем, згідно з (14), необхідно збільшувати коефіцієнт неоднорідності  $n$ , а це, в свою чергу, обумовлює збільшення фокусної відстані  $L_m$ , у відповідності до (18), і габаритів приладу. Наприклад, у приладі з параметрами  $r_m=0,2$  м,  $n=0,9$  і  $\varphi_m=180^\circ$  довжина шляху іонів від джерела іонів до приймача дорівнює 2,8 м, що майже в п'ять разів більше, ніж у приладі з однорідним полем. Надмірне збільшення фокусної відстані мас-аналізатора при великих значеннях  $n$  обмежує використання іонних пучків з великим кутом розходження, оскільки потребує широких полюсних наконечників і ускладнює конструкцію магніту.

На основі вище сказаного можна зробити висновок про можливість вибору певних значень  $n$ , при яких конструкція мас-спектрометра є найбільш раціональною. Ці значення  $n$  знаходяться в межах 0,84-0,87. Для таких значень  $n$  фокусні відстані будуть в 4-5 разів більшими від радіуса центральної траєкторії іонів.

Прилади з неоднорідним магнітним аксіально-симетричним полем, у якому коефіцієнт неоднорідності змінювався у межах ( $0 \leq n < 1$ ) випускалися серійно в колишньому СРСР і будувалися за кордоном. Вони забезпечили ряд цікавих можливостей аналізу речовин, але в теперішній час мають обмежене застосування, оскільки не забезпечують високої роздільної здатності на низьких рівнях інтенсивності піків [16, 32]. Однак розробники мас-спектрометричної апаратури продовжують пошуки шляхів використання магнітних аналізаторів з неоднорідним полем. Це викликано бажанням застосувати корисні властивості магнітного поля з коефіцієнтом неоднорідності  $n=1$  (поле типу  $r^{-1}$ ). У порівнянні з однорідним полем і неоднорідним полем, коефіцієнт неоднорідності якого  $n < 1$ , поле  $r^{-1}$  має ряд позитивних якостей, основні з яких полягають в наступному:

1. Величина радіальної дисперсії пропорційна квадрату кута повороту іонів у магнітному полі, що особливо помітно при  $\varphi_m > 180^\circ$ .

2. Вказане магнітне поле здійснює більш ефективне фокусування іонів в аксіальній площині і цим сприяє підвищенню чутливості мас-спектрометра.

3. Поле  $r^{-1}$  не здійснює фокусування у радіальній площині ( $l_m = \infty$  при  $n=1$  у співвідношенні (18)), що відкриває додаткові можливості оптимізації параметрів мас-спектрометрів.

4. Магнітне поле  $r^{-1}$  може бути легко реалізоване, оскільки його можна одержати в просторі між полюсами магніту з поверхнею у вигляді біко-

нуса з вершиною в центрі системи (величина  $a=0$  у формулі (17)).

Перше застосування мас-аналізатори з фокусуєчими магнітними призмами знайшли в бета-спектроскопії [30]. Потім Н.А. Шеховцов використав їх у мас-спектрометрії [27]. Він побудував прилад з двома незалежними мас-аналізаторами, що вимірювали одночасно два іонних струми з будь-якої ділянки спектру мас [31]. Пізніше А.Ф. Малов, В.А. Суздаєв і Є.П. Федосєєв дослідили іонно-оптичні властивості поля  $r^{-1}$  і показали його переваги перед однорідними полями [33-35]. Результати цих досліджень стали основною для розробки великого сепаратора заряджених частинок з високими іонно-оптичними показниками [36]. У мас-аналізаторі з магнітним полем  $r^{-1}$  кругові границі виконують роль фокусуєчих магнітних лінз, вони забезпечують фокусування другого порядку за напрямком.

Досвід розробки і експлуатації мас-спектрометрів з магнітними фокусуєчими призмами показав, що необхідні їх характеристики можуть бути досягнуті тільки при ретельному виготовленні і розташуванні елементів іонно-оптичної системи приладу. Г. Матсуда [8] запропонував і практично здійснив інший спосіб фокусування іонів за напрямком у магнітній призмі з полем  $r^{-1}$ , оснований на використанні додаткового магнітного поля. Ця ідея знайшла впровадження при створенні мас-спектрографа з дуже високою роздільною здатністю. Конструктивно іонно-оптична система цього приладу виконана із трьох послідовно розташованих аналізаторів іонних пучків: електростатичного і двох магнітних, один з яких має поле  $r^{-1}$ , а інший – однорідне, яке здійснює фокусування іонів за напрямком. Дисперсії неоднорідного і однорідного магнітних полів складаються, і результуюча дисперсія за масами дорівнює

$$D_m = (r_{2m} + f_{2m} \Phi_{1m}) / 2, \quad (19)$$

де  $r_{2m}$  – радіус центральної траєкторії іонів в однорідному магнітному полі;  $f_{2m}$  – фокусна відстань мас-аналізатора з однорідним магнітним полем. Геометричні та фізичні параметри всіх трьох аналізаторів підібрані таким чином, що забезпечується фокусування іонів за напрямком та швидкістю. Значення геометричних параметрів аналізаторів були наступними:  $L_1=0,2056$  м,  $r_e=0,3$  м,  $\Phi_e=118,7^\circ$ ,  $L_2=0,22$  м,  $r_{1m}=0,22$  м,  $\Phi_{1m}=198,1^\circ$ ,  $L_3=0,24$  м,  $r_{2m}=1,2$  м,  $\Phi_{2m}=30^\circ$ ,  $L_4=0,2078$  м. При цих параметрах дисперсія приладу на 1% маси іона склала 14 мм, що дозволило одержати роздільну здатність приладу більше, ніж 500000. Геометричні аберації другого порядку корегувались.

Високі технічні характеристики приладу Г. Матсуди, який являє собою унікальне устаткування, досягнуто за рахунок ускладнення конструкції іонно-оптичної системи і збільшення її габаритів (довжина шляху пробігу іонів від дже-

рела іонів до приймача складає біля 7 метрів, вага приладу – декілька тон). Із розгляду фізико-технічних особливостей приладів з неоднорідним аксіально-симетричним магнітним полем видно, що для фокусування іонів за напрямком в них використовуються тільки магнітні поля. В результаті цього способи фокусування, покладені в основу принципу їх дії, мають ряд недоліків, основними з яких є наступні:

а) при вибраній геометрії магнітного поля аналізатора втрачається можливість зміни дисперсії іонно-оптичної системи і основних характеристик приладу;

б) іонно-оптичні властивості аналізаторів, побудованих на неоднорідних магнітних полях з використанням магнітного фокусування іонів за напрямком, досить чутливі до малих відхилень поля від заданого. Внаслідок цього аналізуючі поля таких мас-спектрометрів реалізуються за допомогою полюсних наконечників і електродів складного профілю, точне виготовлення яких є важким практичним завданням;

в) суттєвий вплив на характеристики приладів із неоднорідними призмовими полями мають поля розсіювання і якість виготовлення елементів іонно-оптичної системи.

Перелічені недоліки можуть бути в значній мірі усунуті, якщо фокусування іонів за напрямком здійснювати не магнітним, а електричним полем. В цьому випадку функції фокусування і розділення іонів будуть розділені і виконуватись різними елементами: електричне поле фокусуватиме іони за напрямком їх руху, магнітне – розділятиме іонний пучок за масами. Це забезпечить мас-аналізатору ряд позитивних якостей, а саме: величина дисперсії буде незалежною від розмірів елементів іонно-оптичної системи, і її можна зробити досить значною при невеликих габаритах магніту; зменшиться вплив крайових полів і просторового заряду іонного пучка на параметри приладу; відпаде необхідність механічного юстування мас-аналізатора і скоротяться вимоги до точності розташування вузлів іонно-оптичної системи. Фокусування іонів за напрямком можна буде здійснювати незалежно від вибору «оптичних плечей» мас-аналізатора, точності реалізації неоднорідного магнітного поля призми і ускладнення виробничої технології.

З метою забезпечення просторового фокусування іонів за напрямком у мас-спектрометрі з неоднорідним магнітним полем  $r^{-1}$  з прямими границями, перпендикулярними до центральної траєкторії, необхідно, щоб у мас-аналізатор надходив іонний пучок із різними кутами сходження в радіальній і аксіальній площинах. Одержати такий пучок можна за допомогою лінз, причому для цього придатні як магнітні, так і електричні лінзи, але оптична сила магнітної лінзи залежить від маси іона, а електрична лінза не має цього недоліку. Крім того, вона простіша за конструкцією,

споживає невелику потужність і має невелику вагу. У разі розробки відносно простого призмового мас-спектрометра найбільш раціональним варіантом його фокусувальної системи буде одиночна осесиметрична лінза. У тих випадках, коли в приладі необхідно забезпечити високу чутливість і велику роздільну здатність квадрупольно-октупольна лінза буде більш ефективною. Порівняльні дослідження, виконані нами, показали, що при однакових габаритах фокусувальної системи, виконана на основі квадрупольно-октупольної лінзи, забезпечує в два рази більшу роздільну здатність і в три рази більшу чутливість мас-спектрометра, ніж фокусувальною системою, виконаною на основі одиночної осесиметричної лінзи [37, 38].

Серійний призмовий магнітний мас-спектрометр з електричним фокусуванням при радіусі центральної траєкторії  $r_m=100$  мм показав при випробуваннях такі результати: дисперсія складає 10 мм на 1% маси іона при чутливості приладу  $7,7 \cdot 10^{-6}\%$  по аргону. Роздільна здатність на рівні 0,01% інтенсивності піків (навіть при енергії іонів 1000 В) є достатньою для аналізу домішок газоподібних речовин. На половині висоти піків роздільна здатність більша 700, що свідчить про придатність приладу не тільки для хімічного, а також для структурного аналізу речовин [39]. Таким чином, можна стверджувати, що магнітні

призмові мас-спектрометри з електричним фокусуванням іонів за напрямком за своїми аналітичними параметрами перевершують прилади аналогічного класу. Крім того, вони прості в налагодженні та експлуатації.

**Висновки.** Розглянуто сучасні методи покращення аналітичних характеристик статичних мас-спектрометрів і виконано порівняльний аналіз їх ефективності. Показано переваги аксіально-симетричних неоднорідних магнітних полів з коефіцієнтом неоднорідності  $n < 1$  та  $n = 1$  і сформульовано основні проблеми, пов'язані з використанням таких полів у мас-спектрометрії. Запропоновано електричні методи фокусування іонів за напрямком і швидкістю в секторних призмових магнітних полях і виконано аналіз електростатичних фокусувальних систем з одиночними і квадрупольно-октупольними лінзами. Розглянуто фізико-технічні особливості використання електростатичних фокусувальних систем в призмових мас-аналізаторах з магнітними полями. Наведено приклади позитивного впливу параметрів джерела іонів і режимів його роботи на характеристики мас-спектрометричних приладів. Викладено методику та результати теоретичних і експериментальних досліджень іонно-оптичних властивостей і характеристик статичних мас-аналізаторів з магнітним полем великої неоднорідності.

#### Список використаної літератури:

1. Thomson J.J. // Ibid. 131911, P. 225-249.
2. Dempster A.I. // Phys. Rev. 11 1918, P. 316-319.
3. Астон Ф.В. Масс-спектры и изотопы. Пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1948. – 297 с.
4. Бернгард Дж. Современная масс-спектрометрия. – М.: Изд-во иностр. лит., 1957. – 415 с.
5. Успехи масс-спектрометрии (Ред. В.Л. Тальрозе и Е.Л. Франкевич). – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 732 с.
6. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: Бинном, 2003. – 493 с.
7. Сысоев А.А., Чупахин М.С. Введение в масс-спектрометрию. – М.: Атомиздат, 1977. – 302 с.
8. Matsuda H., Fucumoto S., Nojiri M. Zeitschrift für Naturforschung A. 21(1) 1966, P. 25-33.
9. Kerwin L.F. Rev. Sci. Instrum. 21 1950, P. 96-97.
10. Hintenberger H. Rev. Sci. Instrum. 20 1949, P. 748-750.
11. Beynon J.H., Morgan R.P. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 27(1) 1978, P. 1-30.
12. Хинтенбергер Х., Кениг Л. Успехи масс-спектрометрии, – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – С. 26-45.
13. Bleakney W., Hipple J.A. Phys. Rev. 53 1938 521-529.
14. Бейнбридж К. Экспериментальная ядерная физика. – М.: Изд-во иностр. лит., 1955. – Т.1. – С. 493-658.
15. Герцог Р. Масс-спектрометрический метод определения следов. – М.: Мир, 1975. – С. 65-106.
16. Вурис Х., Робинсон С., Холл Л., Брубейкер В., Берри С. Успехи масс-спектрометрии. – М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – С. 55-75.
17. Кельман В.М., Галль Л.Н. // Журнал техн. физ. 31(9) 1961, С. 1083-1091.
18. Кельман В.М., Родникова И.В., Финогенов П.А., Бикбулатов Т.А. // Доклады АН СССР 160(1) 1965, С. 85-87.
19. Кельман В.М., Родникова И.В. // Журнал техн. физ. 32(3) 1962, С. 269-278.
20. Кельман В.М., Родникова И.В., Утеев В.Л. // Журнал техн. физ. 36(11) 1966, С. 2028-2034.
21. Фишкова Т.Я., Шпак Е.В., Явор С.Я. // Журнал техн. физ. 38(2) 1968, С. 375-377.
22. Шпак Е.В., Явор С.Я. // Журнал техн. физ. 39(9) 1969, С. 1723-1727.
23. Шпак Е.В., Явор С.Я., Савин О.Р., Кузема А.С. // Журнал техн. физ. 39(9) 1969, С. 1720-1723.
24. Алексеевский Н.Е., Косоуров Г.И., Прудковский Г.П., Филимонов С.И. // Доклады АН СССР

100(2) 1955, С. 229-232.

25.Алексеевский Н.Е., Дубровин А.В., Корецкий Г.А. // Доклады АН СССР 166(5) 1966, С. 1088-1091.

26.Алексеевский Н.Е. // Вестник АН СССР 61958, С. 67-69.

27.Шеховцов Н.А. Магнитные масс-спектрометры. – М.: Атомиздат, 1971. – 232 с.

28.Малов А.Ф. // Некоторые вопросы эксперим. физики 2 1959, С. 54-68.

29.Сысоев А.А., Самсонов Г.А. // Журнал техн. физ. 40(9) 1970, С. 1986-1993.

30.Альфа-, бета- и гамма-спектроскопия (Ред. К. Зигбан). – М.: Атомиздат, 1969. – 567 с.

31.Шеховцов Н.А., Шкурдода В.Ф., Кузема А.С., Колосков А.С. // Атом. энергия 22 1964, С. 506-509.

32.Рафальсон А.Э., Шерешевский А.М. Масс-спектрометрические приборы. – М.: Атомиздат, 1968. – 235 с.

33.Малов А.Ф., Суздаев В.А., Федосеев Е.П. // Журнал техн. физ. 35(5) 1965, С. 914-926.

34.Федосеев Е.П. // Журнал техн. физ. 38(8) 1968, С. 1320-1329.

35.Федосеев Е.П. // Журнал техн. физ. 38(8) 1968, С. 1330-1335.

36.Малов А.Ф., Суздаев В.А., Федосеев Е.П. // Приборы и техника эксперимента 2 1969, С. 149.

37.Кузема А.С., Савин О.Р., Чертков И.Я. Анализирующие системы магнитных масс-спектрометров. – Киев: Наук. думка, 1987. – 288 с.

38.Кузема А.С., Соловьева А.Е. // Вісник СНАУ 1(17) 2008, С. 156-160.

39.Кузема А.С., Погребняк А.Д., Кузема П.А. // Журн. нано- электрон. фіз. 2(1) 2010, С. 69-73.

#### **Кузема А.С., Кузема П.А. Методы улучшения характеристик масс-спектрометров**

*Изложены обзор и анализ современных методов улучшения основных характеристик статических масс-спектрометров. Показано, что достижения в сфере усовершенствования масс-спектрометрической аппаратуры могут быть получены за счет разработки и применения новых эффективных методов разделения и фокусировки ионных пучков, использования магнитных масс-анализаторов с большой дисперсией и анализирующих систем с электрической фокусировкой ионов по направлению, а также вследствие коррекции сферических и хроматических аберраций анализирующих систем со стационарными магнитными и электрическими полями.*

**Ключевые слова:** масс-спектрометр, дисперсия, разрешающая способность, чувствительность, аберрации, ионный пучок, энергоанализатор.

#### **Kuzema O.S., Kuzema P.O. Methods for improvement of mass spectrometers characteristics**

*Modern technical level and application area of mass spectrometers are defined by a number of their characteristics, such as dispersion by masses, sensitivity, precision of measurements, mass range etc. From the time of development of first mass spectrometers and until now the developers of mass spectrometric apparatus paid attention to the improvement of characteristics of these instruments. It has been developed novel methods of ion separation, as well as efficient ionization, sample input, and ion registration techniques. All this promoted an increase in resolution, sensitivity and precision of mass spectrometers. In this work the definitions of the main characteristics of mass spectrometers according to the specified up-to-date terminology were described, and it has been performed the review and analysis of up-to-date methods for improvement of basic characteristics of magnetic static mass spectrometers – the most abundant class of mass spectrometric instruments possessing the highest values of analytical parameters. It has been shown the advantages of axial-symmetric inhomogeneous magnetic fields with the heterogeneity factor  $n < 1$  and  $n = 1$ , and the most common issues related to the application of such fields were formulated. Electric methods of ion focusing by the direction and velocity in sector prism magnetic fields were suggested, and the analysis of electrostatic focusing systems with single and quadrupole-octupole lens was made. It has been given the examples of positive influence of ion source parameters and its working regimes on the characteristics of mass spectrometers. The results suggest that the achievements in the area of improvement of mass spectrometric apparatus could be made owing to the development and application of novel efficient methods of ion beam separation and focusing, by using the magnetic mass analyzers with high dispersion and analyzing systems with electric ion focusing by the direction, as well as due to correction of spherical and chromatic aberrations of analyzing systems with stationary magnetic and electric fields.*

**Keywords:** mass spectrometer, dispersion, resolution, sensitivity, aberrations, ion beam, energy analyzer.

Дата надходження до редакції: 13.11.2015

Рецензент: д.т.н., проф. Павлюченко А.М.