

# Detektory

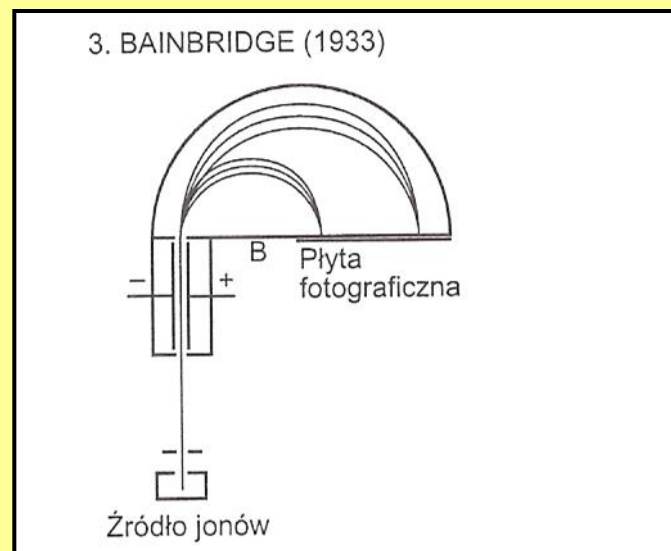
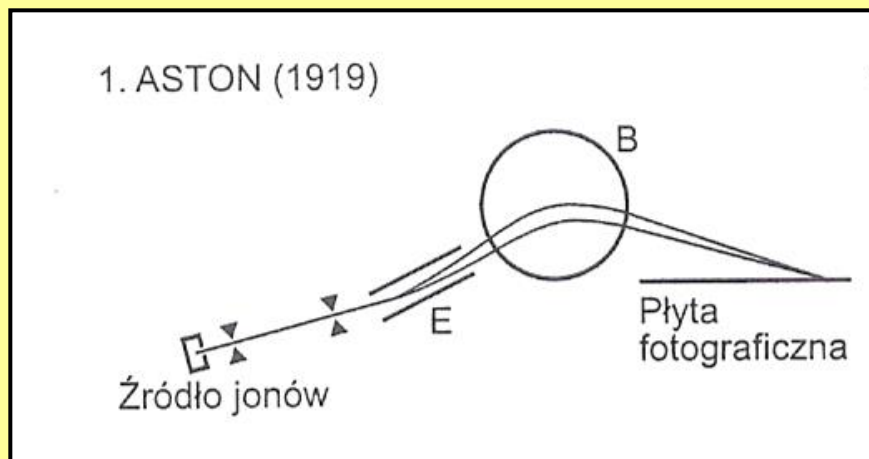
# SCHEMAT IDEOWY PROCESU ANALIZY MAS Z WYKORZYSTANIEM SPEKTROMETRU MASOWEGO



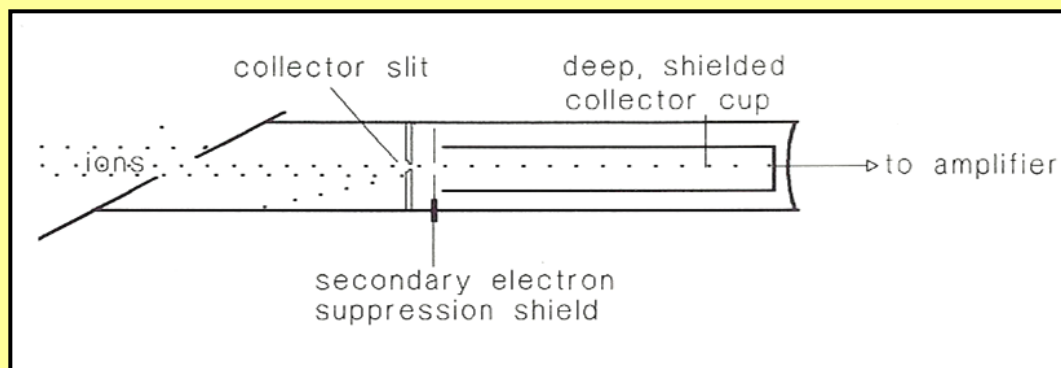
Wiązka jonów po przebyciu analizatora mas podlega detekcji i przekształceniu w użyteczny sygnał. Istnieje wiele różnych typów detektorów, zdolnych przekształcić słaby prąd jonowy w mierzalny sygnał. Mamy dwie podstawowe klasy detektorów:

- **Detektory bezpośrednie (płyta fotograficzna bądź puszka Faradaya)**
- **Powielacze jonowe umożliwiające zwiększenie intensywności wykrywanego sygnału.**

W pierwszych spektrometrach mas jako detektory stosowano płyty fotograficzne umieszczone za analizatorem. Do każdego z punktów płyty docierały jony o tym samym  $m/z$ . Ustalenie wartości  $m/z$ , a tym samym i mas jonów odpowiadających poszczególnym plamkom, możliwe było po uprzednim wyskalowaniu tak utworzonej osi odciętych. Stopień zaczernienia plamek oznaczał natomiast względne intensywności strumieni, a więc i liczby poszczególnych jonów.



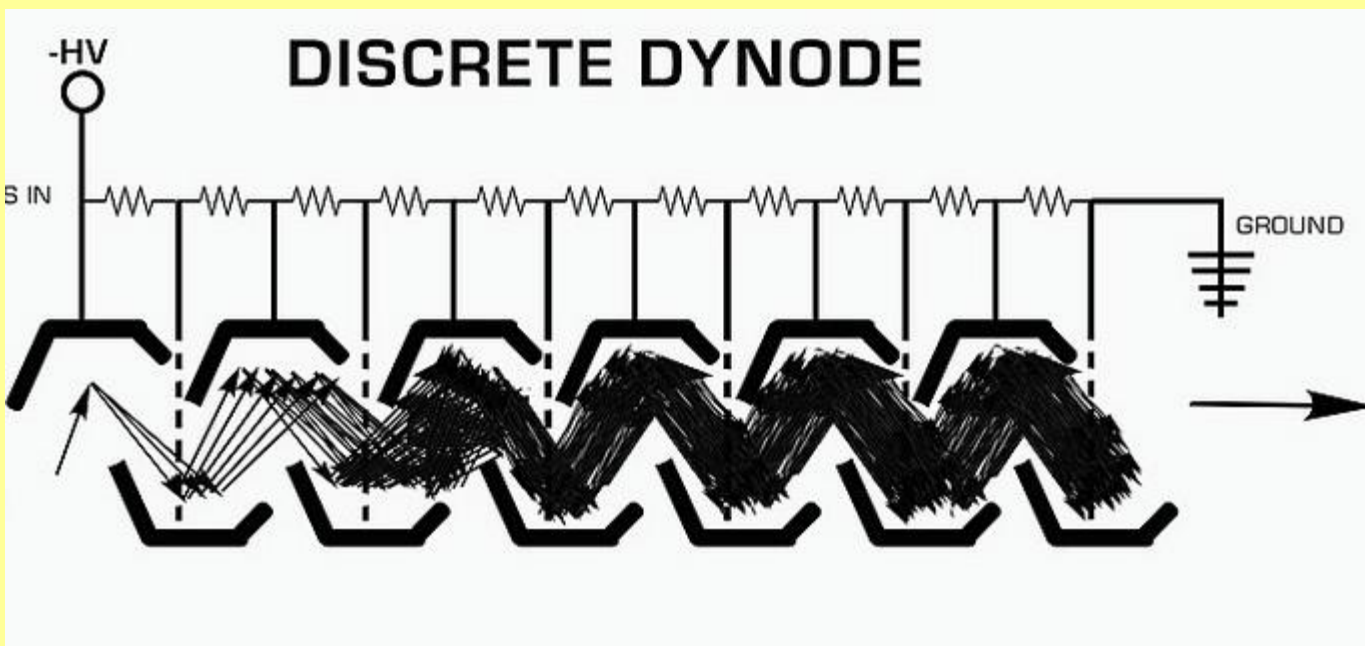
Ten typ detektora zbudowany jest z wydłużonej, cylindrycznej komory - puszkii. Jony wnikaające do jej wnętrza przez niewielki otwór dochodzą do dna i przekazują tam swój ładunek. Powstający w ten sposób prąd rozładowania jest następnie wzmacniany i mierzony.



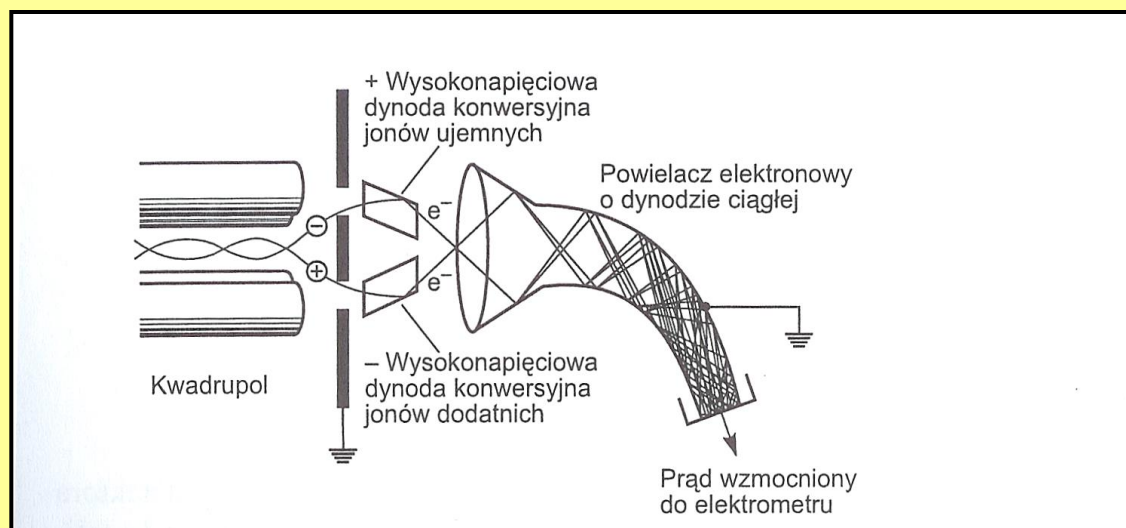
Stosuje się różne środki, za pomocą których można zapobiegać lub wstrzymać emisję elektronów wtórnych, powstających przy zderzeniu jonów z powierzchnią detektora, jak np. pokrywanie wewnętrznych powierzchni puszkii węglem lub użycie słabego pola magnetycznego, powodującego zawrócenie elektronów wtórnych do emitującej je powierzchni. Ponieważ ujemny elektron opuszczający powierzchnię detektora powoduje dokładnie ten sam efekt, co wychwycenie przez detektor jonu dodatniego, emisja elektronów wtórnych, o ile się jej nie zapobiegnie, jest poważnym źródłem błędów w tej metodzie detekcji.

Chociaż czułość puszek Faradaya jest ograniczona ze względu na brak typowego dla innych detektorów MS powielenia otrzymanego sygnału, to ich zaletą jest duża dokładność, ponieważ ładunek puszki jest niezależny od masy, od prędkości, a zatem i od energii wykrywanych jonów. Tego typu detektory są wymagane np. do bardzo precyzyjnego pomiaru stosunków izotopowych.

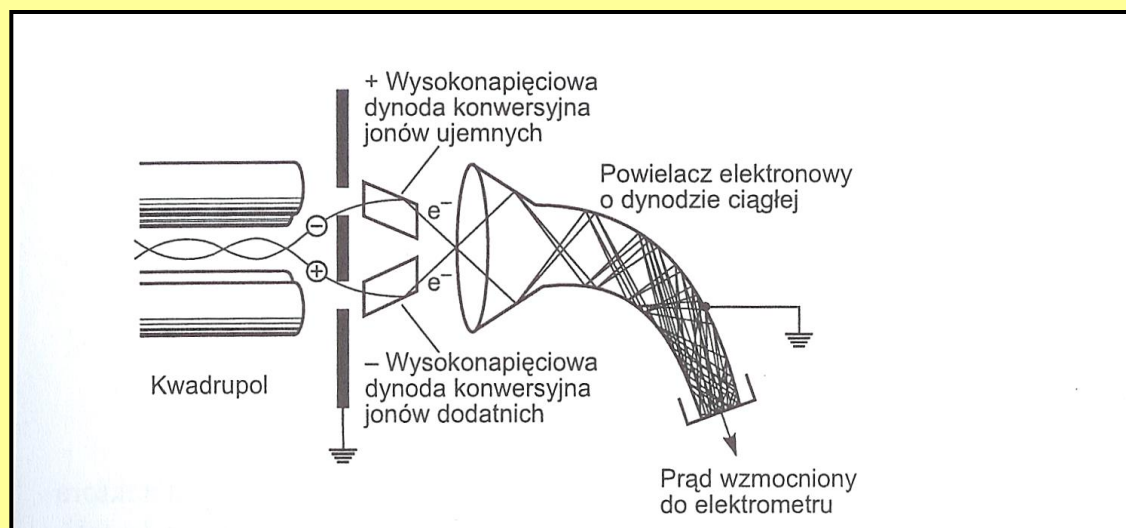
Detektorem o znacznie większej czułości jest powielacz elektronowy. Elektrony uwolnione przez jon padający na pierwszą elektrodę przyciągane są napięciem dodatnim do pierwszej z szeregu tzw. dynod, z której wybijają kolejne elektrony. Na drodze między kolejnymi dynodami elektrony są przyspieszane, wybijając z każdej kolejnej dynody coraz większą liczbę elektronów. Na końcu powielacza znajduje się klasyczny kubek Faradaya. Po przejściu 20 – 30 dynod sygnał zostaje wzmocniony nawet do  $10^8$  razy. Ze względu na stosunkowo duże rozmiary w spektrometrach (zwłaszcza z analizatorami kwadrupolowymi) stosowany jest powielacz z tzw. dynodą ciągłą.



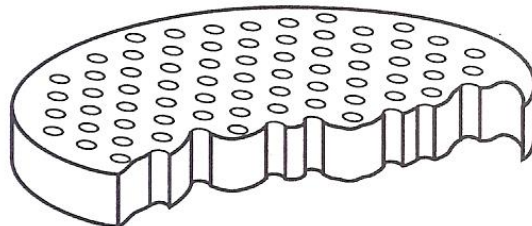
Powielacze elektronowe (channeltrony) z dynodą ciągłą są obecnie powszechnie stosowane w spektrometrii mas. Mają formę rogu z rury wykonanej ze szkła ołowiowego (pokrytego półprzewodnikiem), mającego dobre właściwości emisji elektronów wtórnych i jednakowy opór elektryczny. Napięcie przyłożone między dwoma końcami rury spada stopniowo wzdłuż całej jej długości. Każda cząstka, docierająca do wewnętrznej powierzchni detektora, powoduje emisję elektronów, które następnie są przyspieszane przez pole elektryczne do wnętrza rury, aby znów zderzyć się ze ścianką i spowodować emisję elektronów wtórnych. Sygnał wyjściowy podlega detekcji na płycie kolektora na końcu rury.



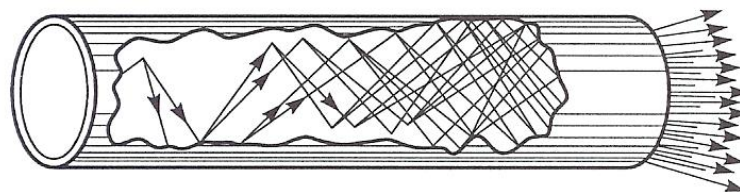
Przed detektorem są umieszczone dwie dynody konwersyjne - bramka o potencjale ujemnym do konwersji jonów dodatnich i odpowiednia bramka o potencjale dodatnim dla jonów ujemnych. Jon docierający do anody konwersyjnej powoduje emisję **G** elektronów. W powielaczu elektronowym dokąd docierają elektrony z dynod, są one następnie powielane kaskadowo w kierunku wnętrza detektora (wzmocnienie **H**). Wartość wzmocnienia konwersji **GxH** może osiągnąć wartość  $10^6$ - $10^7$ . Stopień konwersji zależy od natury jonu (masy, ładunku i struktury) oraz od szybkości jonów podlegających detekcji. Powielacze elektronowe **nie są** więc tak dokładne jak puszka Faradaya, natomiast ich duża czułość umożliwia szybkie "przemiatanie" mas w spektrometrze.



Detektor mikrokanalikowy jest zbudowany z płytki, w której przewiercono cylindryczne, równoległe otwory (kanaliki). Każdy z nich ma średnicę 4-5  $\mu\text{m}$ , a odległość między ich środkami wynosi 4-32  $\mu\text{m}$ . Na stronie wejściowej płytki utrzymywany jest potencjał ujemny rzędu 1 kV w stosunku do strony wyjściowej. Powielanie elektronów zachodzi w wyniku naniesienia na powierzchnię każdego z kanałków **półprzewodnika** emitującego elektrony wtórne.

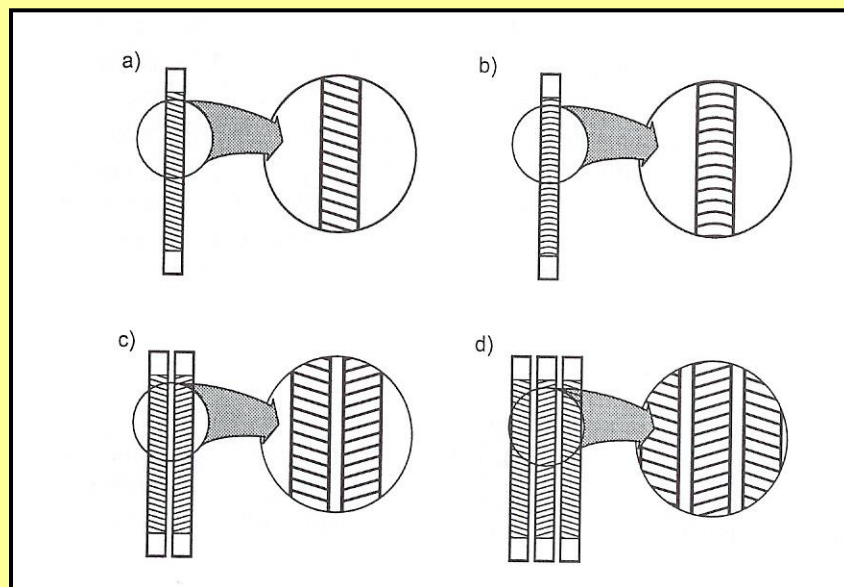


Rys. 2.37. Przekrój płytki z mikrokanalikami (wg dokumentacji firmy Galileo)

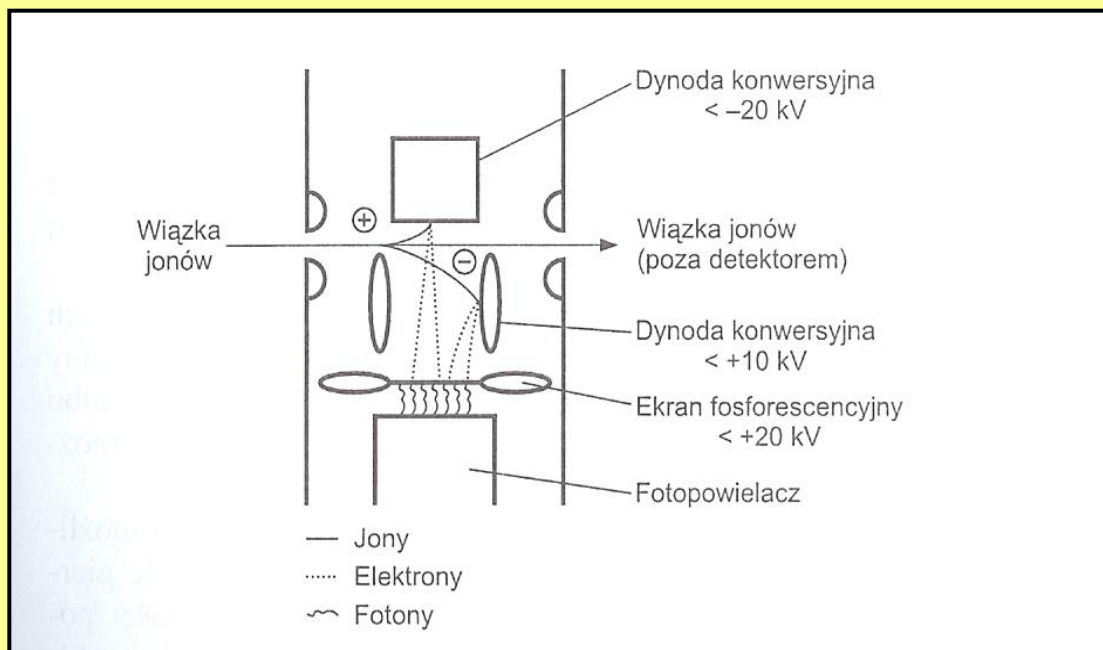


Rys. 2.38. Powielanie elektronów w kanaliku (wg dokumentacji firmy Galileo)

Przyspieszaniu jonów dodatnich w kierunku strony wejściowej detektora zapobiegają zakrzywione kanaliki. Można także zestawić dwie płytki o kanalikach układających się w kształcie litery V lub trzech - w kształcie litery Z, jak pokazano na rysunku. Efekt lawinowy w kanaliku może zwiększyć liczbę elektronów  $10^5$ -krotnie. Używając wielu płytek, można uzyskać wzmocnienie  $10^8$ . Przy wyjściu z każdego kanalika metalowa anoda zbiera strumień elektronów wtórnych i przekazuje sygnał do wzmacniacza. Geometria płytki jest analogiczna do płyty fotograficznej - do różnych jej miejsc docierają jony o różnych  $m/z$ , które mogą być zliczane jednocześnie podczas przemywania polem magnetycznym analizatora.



Ten typ detektora składa się z dwóch dynod konwersyjnych, ekranu fosforescencyjnego i właściwego fotopowielacza. Detektor ten umożliwia wykrywanie zarówno dodatnich, jak i ujemnych jonów. W trybie detekcji jonów dodatnich, jony są przyspieszane w kierunku dynody o potencjale ujemnym, a w przypadku potrzeby detekcji jonów ujemnych - w kierunku dynody naładowanej dodatnio.



Elektrony wtórne, emitowane przez dynody konwersyjne, są następnie przyspieszane w kierunku ekranu fosforescencyjnego, gdzie ulegają przekształceniu w fotony, podlegające wzmocnieniu i detekcji przez fotopowielacz. Powierzchnia ekranu fosforescencyjnego jest pokryta warstwą przewodzącego aluminium w celu uniknięcia gromadzenia się na nim ładunków, co mogłoby powstrzymać napływ nowych elektronów. Wartość wzmocnienia konwersji w fotopowielaczach wynosi  $10^4$ - $10^5$ .

