

УДК 621.384.668.8: 537.534.1/.8

© Ю. И. Хасин, А. Н. Веренчиков, М. А. Гаврик, М. И. Явор

ПЕРВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАНАРНОГО МНОГООТРАЖАТЕЛЬНОГО ВПМС

В статье приводится описание экспериментального макета нового времяпролетного анализатора, способного работать в миллисекундном диапазоне времени пролета. Основой ионно-оптической системы анализатора являются уникальные бессеточные плоские электростатические зеркала. Для удержания ионного пучка в направлении дрейфа используется система из пяти электростатических линз. Экспериментально определен диапазон фокусировки зеркальной системы анализатора по энергии и полученные данные сопоставлены с результатами расчета. В процессе испытаний нового анализатора определены режимы работы зеркал при разных значениях энергии ионов и проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных, определены зависимости разрешающей способности и пропускания от энергии ионов. В диапазоне энергий ионов от 10 до 100 эВ получены масс-спектры, содержащие следы ионов щелочных металлов, содержащихся в алюминате цезия. Содержание этих ионов не превышало $2 \cdot 10^{-5}$ от интенсивности ионов цезия. В процессе исследований нового анализатора определены особенности его настройки и пределы устойчивости по отношению к внешнему магнитному полю и пульсациям питающих напряжений.

ВВЕДЕНИЕ

Сложность состава и большой динамический диапазон концентраций анализируемых смесей являются характерными и неотъемлемыми чертами большинства биотехнологических задач, решаемых сегодня с помощью масс-спектрометрических методов. Основным масс-спектрометрическим методом, широко применяемым для решения подобных задач, является метод МС-МС, или, другими словами, метод тандемной масс-спектрометрии в различных его модификациях и приборных реализациях. При этом во всех случаях алгоритм работы комплекса МС-МС остается практически одинаковым: первый масс-спектрометр выделяет родительский ион и направляет его в столкновительную ячейку, где выделенные ионы испытывают столкновения с молекулами газа; образующиеся при этом ионные фрагменты направляются во второй масс-спектрометр. По полученным сериям масс-спектров, соответствующих выделенным ионам-родителям, можно восстановить структуру веществ и состав анализируемой смеси. При этом все модификации метода МС-МС роднит одна сходная черта — последовательный характер процедуры анализа. Происходит выделение первичного родительского иона, который пропускается в ячейку столкновений, а все другие образующиеся ионы при этом гибнут. Сканирование по массам в обоих масс-анализаторах требует времени и многократно увеличивает расход пробы. В случае использования тройного квадруполя полное сканирование по массам увеличивает время анализа до десятков минут при соответствующем

увеличении расхода анализируемого вещества, т. е. при потере чувствительности. Использование сравнительно недавно появившейся системы "квадруполь—времяпролетный анализатор" (Q-TOF) [1] позволяет сократить время полной характеристики всех компонент смеси до 2–3 минут. С использованием о-TOFMS были устранены потери на сканирование во втором плече и повысилась чувствительность в режиме записи полного фрагментного спектра. Кроме того, при этом повысилась разрешающая способность и точность определения масс фрагментов, что резко улучшило достоверность идентификации и пороги обнаружения. Однако, как и в тройном квадруполе, выделение родительского иона так же производится с потерей всех остальных ионных компонент смеси. Не останавливаясь на перечислении достоинств и ограничений, присущих другим модификациям метода МС-МС, отметим лишь, что все они работают в режиме последовательного анализа.

Между тем уже сегодня специфика биотехнологических исследований в такой научно значимой области, как протеомика, такова, что для получения статистически значимых результатов необходимо проводить анализ до нескольких сотен образцов в день на одну химическую лабораторию.

Очевидным путем сокращения времени анализа является способ, получивший название "принципа вложенных времен". Появившийся недавно тандем "спектрометр подвижности с времяпролетным масс-спектрометром" (IMS-CID-TOF) использует принцип вложенных времен для разделения родительских ионов и масс-анализа фрагментов [2].

Однако в данном случае авторы удачно воспользовались существенным отличием характерных времен анализа в IMS (единицы и десятки миллисекунд), с одной стороны, и в TOF (десятки микросекунд). Такая разница в масштабе времен позволяет проводить масс-анализ выделенной фракции до прибытия следующей. Ограничением для широкого применения такого комплекса является его крайне низкое разрешение по массам, не превышающее 50.

Применялся принцип вложенных времен и в работах [3, 4], авторы которых воспользовались тем обстоятельством, что для получения физически значимых результатов при исследовании вторичной эмиссии тяжелых ионов можно было использовать линейные времяпролетные анализаторы с крайне низким разрешением.

Новый этап в развитии методов параллельного анализа может наступить при реализации тандемного времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС) нового типа (патент GB2390935 от 19 июля 2002). В новом тандеме предложено использовать два времяпролетных масс-спектрометра, в которых времена пролета отличаются на три порядка. Первый масс-анализатор, выделяющий первичные ионы, при этом обладает разрешающей способностью $R = 300\text{--}500$, типичной для большинства коммерческих MC-MC (3-Q, Q-TOF). Для достижения высоких аналитических характеристик комплекса необходима работа ВПМС1 в диапазоне десятков миллисекунд — слишком долгое время для реализации на существующих тандемных ВПМС-приборах без катастрофического ухудшения параметров.

Для устранения потерь ионов при больших временах пролета был разработан времяпролетный анализатор нового типа, осуществляющий устойчивый захват ионного пучка с помощью периодического электростатического поля. В данной статье описывается макет времяпролетного анализатора нового типа с плоскими бессеточными зеркалами и периодической линзовой структурой и приводятся первые результаты испытаний этого макета.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для исследования свойств и определения характеристик времяпролетного (ВП) анализатора был разработан и изготовлен макет, основные элементы которого и их взаимное расположение показаны на схеме, приведенной на рис. 1.

ВП-анализатор состоит из двух параллельных плоских ионных зеркал и блока линз, расположенного на оси симметрии между зеркалами. Зеркала собраны на массивном основании из пластин

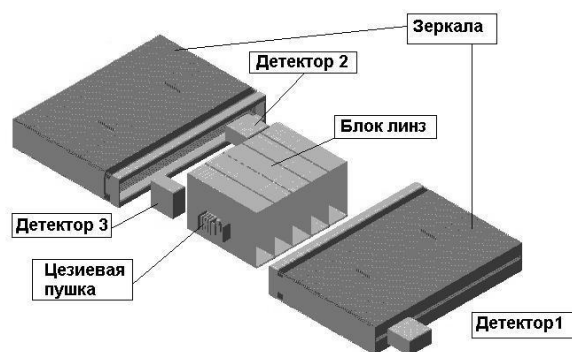


Рис. 1. Схема макета ВП-анализатора

толщиной 1 мм, изготовленных из нержавеющей стали. Методом электроискровой резки в пластинах вырезаны окна 228×32 мм. Пластины изолированы между собой прецизионными диэлектрическими шайбами высотой 2 мм и стянуты пластиковыми (ПЕЕК) стержнями. Предварительная сортировка шайб по размерам в пределах поля допуска и тщательная регулировка стягивающих усилий при сборке позволили достичь непараллельности сборки каждого зеркала, не превышающей 10 мкм. Пластины соединены электрически в сегменты по 25 мм для создания 5-электродной конфигурации, схема которой приведена на рис. 2. В макете одноименные электроды зеркал запитываются параллельно.

Основания зеркальных сборок используются как базовые поверхности, позволяющие выставить зеркала параллельно друг другу. Расстояние между базовыми поверхностями 247.2 мм выдержано с точностью не хуже 10 мкм. Ширина рамки пластин, образующих зеркало, составляет 10 мм, что при зазоре между пластинами, равном 2 мм, обеспечивает достаточное экранирование внутренней области зеркал от проникновения электрических полей как от корпуса вакуумной камеры, так и от проходящих вблизи питающих проводов. Промежутки между зеркалами экранированы от провисающих электрических полей специальными экранами.

Между зеркалами симметрично расположен блок электростатических линз, состоящий из пяти одинаковых плоских линз. При выбранных размерах анализатора и угле входа ионного пучка, равном 3° , линзы должны быть установлены с шагом 30 мм. Линзовый блок представляет собой единую сборку, разделенную на пять одинаковых отсеков. Одна из двух боковых пластин выполнена в виде плоского клина с углом 3° , который используется при установке цезиевой пушки. На внутренних

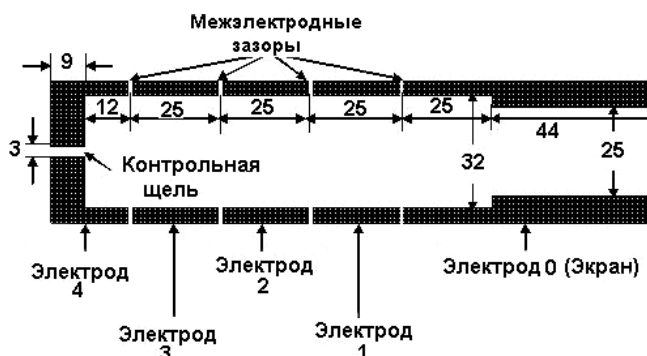


Рис. 2. Схема и основные размеры плоского бессеточного зеркала

поверхностях отсеков линзового блока закреплены и изолированы десять одинаковых пластин шириной 10 мм, которые и являются фокусирующими электродами пяти одиночных линз. Все фокусирующие электроды имеют независимое питание, что позволяет использовать любую линзу в качестве отклоняющего элемента.

При исследовании свойств нового анализатора в качестве источника тестового ионного пучка использовалась специально разработанная малогабаритная цезиевая низкоэнергетическая пушка, описанная подробно в [6]. Ионы цезия образуются при нагревании алюмината цезия. Небольшая мощность, необходимая для достижения рабочей температуры, не превышающая 1.6 Вт, и меры, принятые при конструировании элементов крепления пушки, — все это позволило минимизировать влияние температурного дрейфа на работу и параметры анализатора. В составе исследуемого макета цезиевая пушка могла работать как в импульсном, так и в стационарном режиме. Для перехода в импульсный режим работы на модулятор пушки подавались запирающее напряжение и модулирующий импульс отрицательной полярности. Оптическая система пушки и система ее питания позволяют формировать ионный пучок с энергией от 10 до 100 эВ. Имеющиеся отклоняющие пластины позволяют корректировать угол наклона пучка в двух взаимно-перпендикулярных плоскостях.

В макете анализатора используются три детектора, расположение которых видно из рис. 1. В качестве детекторов использовались электронные умножители ВЭУ6. При работе в стационарном режиме детектировался ионный ток, приходящий на вход умножителя без подачи высокого напряжения. Детектор Д1 расположен непосредственно за отражающим электродом зеркала и используется

для детектирования формируемого пушкой ионного пучка при выключенных потенциалах на электродах зеркала. Детектор Д2 позволяет детектировать ионный пучок, прошедший в одном направлении весь анализатор. Для этого последняя линза не должна выполнять функцию отклоняющего элемента. Детектор Д3 является основным приемником макета анализатора и позволяет детектировать ионный пучок, прошедший весь анализатор "туда и обратно". При соответствующем подборе напряжений на любой линзе линзового блока данный детектор регистрирует пучок, прошедший "туда и обратно" лишь через одну, две и т. д. линзы и совершивший соответствующее число отражений в зеркалах.

Параметры умножителей и используемого усилителя таковы, что длительность импульса, соответствующего отклику системы на одиночный ион, составляет 40–50 нс. Использовался импульсный усилитель с полосой не менее 100 МГц и коэффициентом усиления около 10^3 . При этом амплитуда шума на выходе усилителя не превышала 5–10 мВ. Параметры импульсных сигналов измерялись и регистрировались с помощью осциллографа с усреднением или с помощью системы Acqiris, имеющей временное разрешение 1 нс и вертикальную шкалу 8 бит. Подробно параметры и возможности использования этой системы для целей времяпролетной масс-спектрометрии изложены в работе [7].

Питание анализатора осуществляется от двух специально разработанных блоков. В состав каждого блока входят четыре независимых регулируемых источника ± 200 В и восемь независимых источников ± 30 В. Все источники имеют единый общий провод. Все источники могут управляться через шину I²C от ЭВМ с помощью специальной программы, позволяющей запоминать

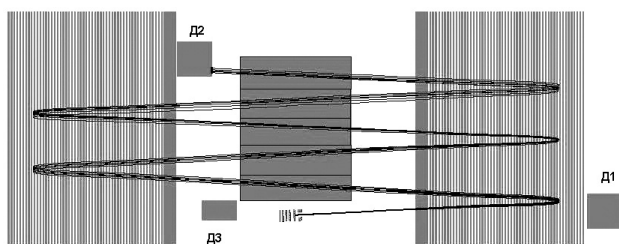


Рис. 3. Схема прохождения ионного пучка на детектор Д2

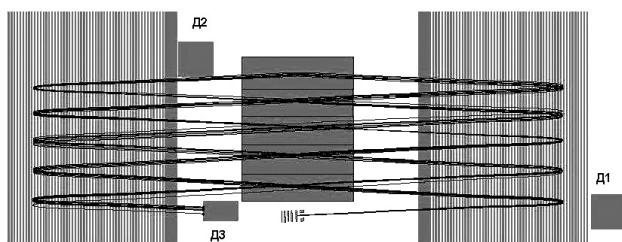


Рис. 4. Схема прохождения ионного пучка на детектор Д3

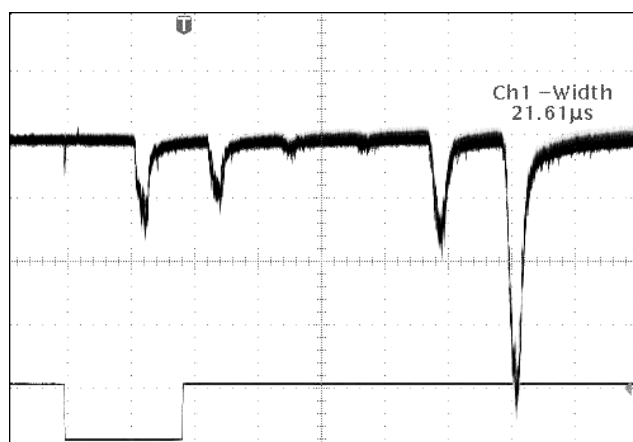


Рис. 5. Осциллограмма сигнала с детектора Д3

и воспроизводить полный набор значений всех напряжений анализатора для выбранного режима его работы.

Откачка камеры анализатора осуществляется с помощью турбомолекулярного насоса со скоростью откачки 250 л/с и механического насоса. Все присоединения вакуумной камеры выполнены с помощью витоновых уплотнений. В вакуумной откачной магистрали используется сорбционная

ловушка. Давление в вакуумной камере составляет $3 \cdot 10^{-7}$ торр.

ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Первые включения нового анализатора проводились в статическом режиме и включали в себя проводку ионного пучка через анализатор и измерение токов. При энергии ионов 100 эВ и потенциалах на фокусирующих электродах линз, близких к расчетным и одинаковым, пучок испытывал пять циклов отражений и регистрировался детектором Д2, работающим в режиме коллектора (см. рис. 3). При этом регистрировался ток около 100 нА. Далее пучок отклонялся подбором напряжений на последней линзе, проходил еще пять полных циклов отражений и регистрировался с помощью детектора Д3 (см. рис. 4). При этом на детекторе Д3 был зарегистрирован ионный ток также около 100 нА, из чего следует, что дополнительные пять отражений не вызвали существенной потери интенсивности.

В режиме импульсной модуляции цезиевой пушки при энергии ионов 100 эВ на экране осциллографа наблюдался пик ионов цезия Cs^+ со временем пролета около 600 мкс, что хорошо соответствует результатам моделирования. Подбором потенциалов электродов зеркал и пушки было достигнуто разрешение по массам около 1000.

При этом на осциллограмме (см. рис. 5), кроме пика ионов Cs^+ , наблюдались менее интенсивные пики, расположенные через равные интервалы времени, амплитуда которых сильно зависела от значений линзовых потенциалов. Анализ численной трехмерной модели анализатора показал, что подобный эффект может быть вызван по крайней мере тремя совокупными причинами: слишком большим угловым разбросом ионного пучка в горизонтальной плоскости, который мог быть причиной упругого отражения ионов от электродов линз; большим угловым разбросом пучка в вертикальной плоскости и его искажением в области зеркала; рассеянием, вызванным вертикальной составляющей фокусировки линз, связанной с конечным размером линз по высоте.

Наблюдаемый эффект был практически полностью устранен серией доработок анализатора. На входе ионного пучка в зеркало была установлена маска высотой 3 мм; перед линзами установлены маски с окном 20×60 мм, исключая попадание пучка на элементы линз; и плоские фокусирующие электроды линз были заменены П-образными электродами.

После устранения паразитных пиков на осциллографе наблюдался лишь хорошо сфокусированный пик ионов цезия (рис. 6) с длительностью порядка 130 нс, что соответствует разрешению 2000.

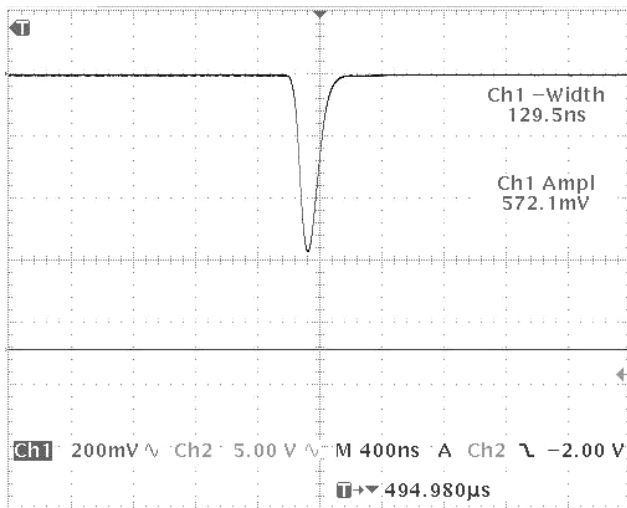


Рис. 6. Осциллограмма сигнала на выходе анализатора — пик ионов цезия (с детектора Д3)

ВОЗМОЖНОСТЬ РАБОТЫ С НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ПУЧКОМ

Данный анализатор предназначен для работы с низкоэнергетичными ионными пучками. Эта его особенность основывается на уникальных свойствах используемых нами зеркал, которые обеспечивают временную фокусировку ионов в пучке с большим относительным энергетическим разбросом [8].

На рис. 7 приводится зависимость времени пролета ионов цезия от энергии ионов, рассчитанная с помощью программы SIMION в условиях, близких к реальным, и подобная же зависимость, снятая на макете анализатора при энергии ионов 100 эВ (± 20 эВ). Экспериментальная зависимость

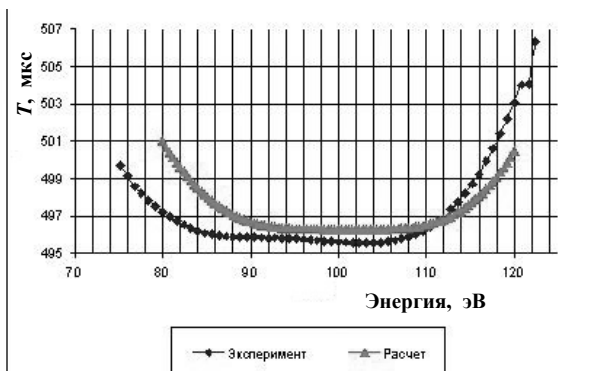


Рис. 7. Зависимость времени пролета ионов цезия от энергии

снималась при потенциалах на электродах, неизменных и близких к расчетным.

Почти вековой опыт работы с пучками заряженных частиц малых энергий говорит об особых проблемах, связанных с транспортировкой медленных ионных пучков. Например, в работе [5] авторы при создании первых моделей ВПМС с ортогональным вводом не смогли снизить энергию ионов ниже 20 эВ.

Как уже упоминалось, для снижения уровня воздействия названных факторов нами использовалась масляная ловушка перед турбомолекулярным насосом, тщательно подбирался и проверялся на наличие остаточной намагниченности материал для изготовления всех элементов анализатора (нержавеющая сталь). Кроме того, при конструировании, а потом и при сборке анализатора в предположении наличия рассеянных электрических полей были поставлены экраны, в том числе и на проходящие вблизи элементов анализатора провода.

Последовательно шагами снижалась энергия ионов в пучке, формируемом цезиевой пушкой, на электроды зеркал подавались напряжения, при которых пик ионов цезия достигал максимальной амплитуды и имел минимальную в этих условиях длительность. Параметры таких настроек запомнились программой управления блоками питания, и в дальнейшем оказалось возможным произвольно выбирать энергию ионов при включении анализатора. В результате мы смогли успешно оперировать ВПМС в диапазоне энергий от 100 до 10 эВ. Результаты серии подобных настроек приведены в табл. 1, 2.

Прежде всего следует отметить убедительную близость экспериментально найденных и расчетных режимов работы зеркал при всех значениях энергии ионов, практическое совпадение теоретических и экспериментально определенных значений времен прохождения ионами цезия полной траектории при всех энергиях. Результат сопоставления этих параметров приводится на рис. 8, 9.

Как видно из рис. 8, лишь величины напряжений на электроде 2 заметно отличны от расчетных величин. Причины такого отличия нуждаются в дополнительном исследовании.

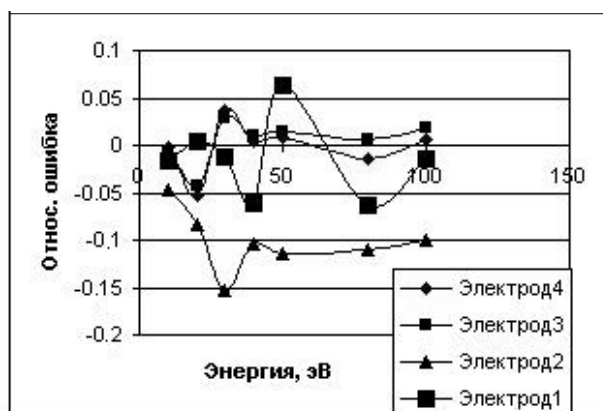
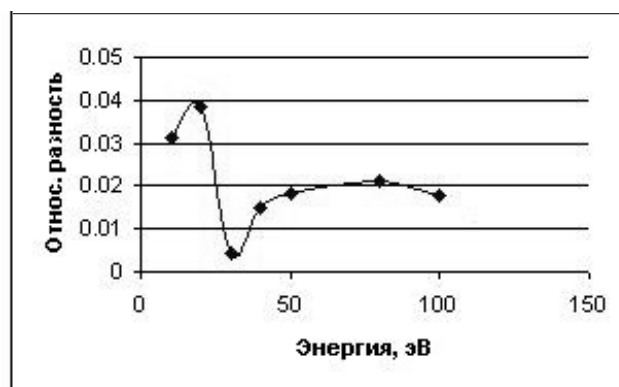
Тенденция снижения интенсивности пучка ионов цезия по мере уменьшения энергии ионов объясняется увеличением расходимости исходного ионного пучка, формируемого пушкой. Для подтверждения этого положения была проведена серия экспериментов, где все параметры пушки и детектора оставались неизменными, а варьировались лишь энергия ионов и настройка зеркал анализатора и регистрировался сигнал на основном детекторе Д3. В качестве калибровочного сигнала, позволяющего учесть влияние расходимости ионного пучка, использовался сигнал, регистрируемый детектором Д1. На каждом этапе

Табл. 1. Параметры оптимальных настроек при различных энергиях ионного пучка, расчетные данные

Характеристика	Энергия, эВ						
	100	80	50	40	30	20	10
Электрод 4, В	130.68	104,54	65.34	52.27	39.20	26.14	13.07
Электрод 3, В	96.26	77.01	48.13	38.50	28.88	19.25	9.63
Электрод 2, В	6.04	4.83	3.02	2.42	1.81	1.21	0.6
Электрод 1, В	-201.64	-161.31	-100.82	-80.66	-60.49	-40.33	-20.16
Время пролета, мкс	504	563	711	794	916	1120	1579

Табл. 2. Параметры оптимальных настроек при различных энергиях ионного пучка, экспериментальные данные

Характеристика	Энергия, эВ						
	100	80	50	40	30	20	10
Электрод 4, В	130.1	105.2	64.9	52.1	38.1	27.2	13.1
Электрод 3, В	94.5	76.6	47.4	38.1	28	20.1	9.7
Электрод 2, В	16.1	13.7	8.7	6.6	6.4	2.9	1.1
Электрод 1, В	-200.2	-156.2	-104	-78.2	-60.1	-40.4	-20
Время пролета, мкс	495	551	698.3	782.4	912.2	1077	1530
Амплитуда, мВ	572.1	480.8	397.2	274.1	208.6	174.7	60.9
Длительность, нс	129.5	120.8	133.8	216.9	197	197.8	283

**Рис. 8.** Сопоставление расчетных и экспериментальных значений напряжений на электродах зеркала**Рис. 9.** Сопоставление расчетных и экспериментальных значений времени пролета ионов

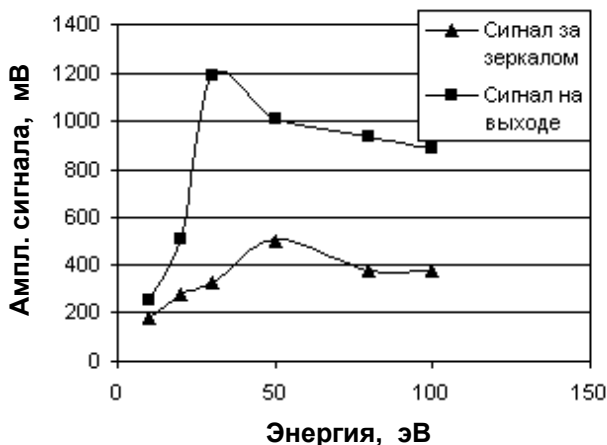


Рис. 10. Сопоставление амплитуд сигналов за зеркалом и на выходе анализатора

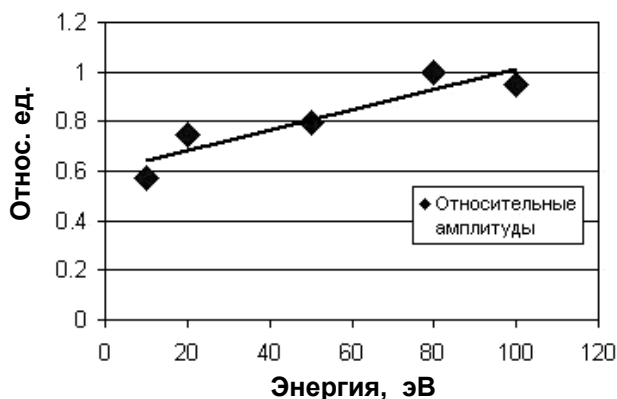


Рис. 11. Оценка потерь в анализаторе

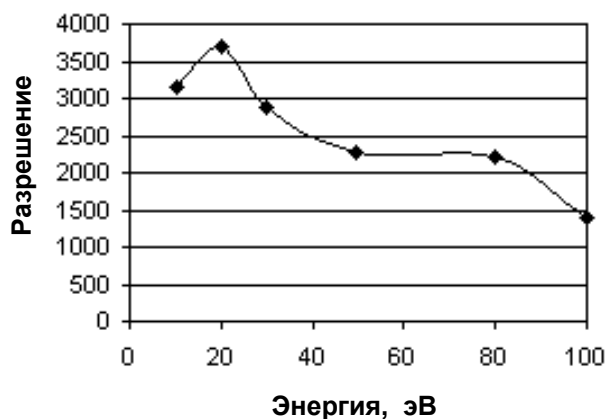


Рис. 12. Зависимость разрешающей способности от энергии

измерений была стадия, когда выключалось питание зеркал и измерялся калибрующий сигнал. Из графика, приведенного на рис. 10, видно, что амплитуда сигналов на обоих детекторах изменяется практически по одному закону, определяемому качеством настройки пушки в данной серии экспериментов, а при малых энергиях — падает обратно пропорционально энергии, как и ожидалось бы с учетом возрастания расходимости пучка.

На рис. 11 приведены данные оценки потерь в анализаторе, оцененные как относительное изменение сигнала на детекторе ДЗ, нормированное соответствующим значением сигнала детектора Д1. Потери составляют около 20 % при энергии ионов 20 эВ и около 40 % при энергии ионов 10 эВ.

Кроме того, на рис. 12 приведена зависимость разрешающей способности от энергии ионов. При снижении энергии со 100 до 20 эВ увеличение времени пролета позволяет уменьшить вклад начальной длительности ионного пучка, и разрешение возрастает. Однако при более низких энергиях (10 и 20 эВ) возникают еще какие-то факторы, ухудшающие разрешение (напомним, что на уровнях 10–20 эВ также возникают дополнительные потери в ВПМС). Было бы естественно ожидать, что среди таких факторов будут электрические наводки на электродах, как и снижение относительной точности установления потенциалов на электродах.

О НЕКОТОРЫХ ВОЗМОЖНОСТЯХ НОВОГО АНАЛИЗАТОРА В КАЧЕСТВЕ ВПМС

Возможности анализатора в качестве нового ВПМС исследовались с применением регистрации сигнала с помощью быстрого АЦП "Аквирис". Особенности работы этого устройства детально описаны в работе [7]. Возможности анализатора проверялись при регистрации следовых компонент ионов щелочных металлов, содержащихся в используемом нами алюминате цезия. Для оценки выхода этих компонент были проведены предварительные измерения на квадрупольном масс-спектрометре МХ7302. Были обнаружены ионы калия и рубидия в количествах, составляющих 10^{-5} – 10^{-6} долю от ионов цезия. Ионы натрия не были обнаружены.

Для повышения динамического диапазона спектры записывались в счетном режиме. Режим записи подбирался таким образом, чтобы при шуме амплитудой 2–5 мВ сигнал единичного иона достигал амплитуды 10–20 мВ (коэффициент умножения ВЭУ6), а порог регистрации устанавливался на уровне около 5 мВ. В этом режиме интенсивность пика иона цезия составляла десятки миллионов отсчетов. Пример такого масс-спектра приводится на рис. 13.

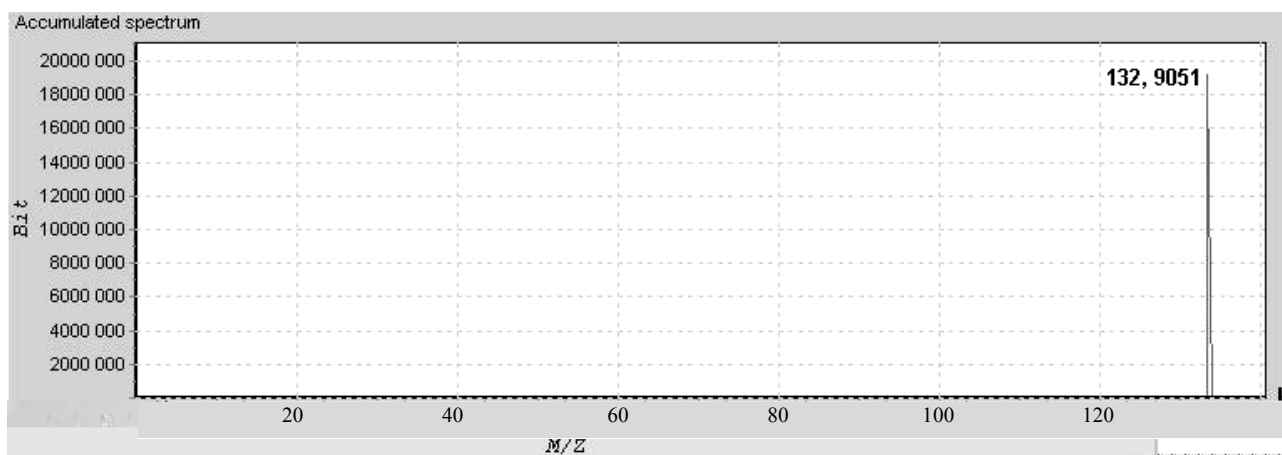


Рис. 13. Пример масс-спектра на выходе анализатора; энергия 10 эВ

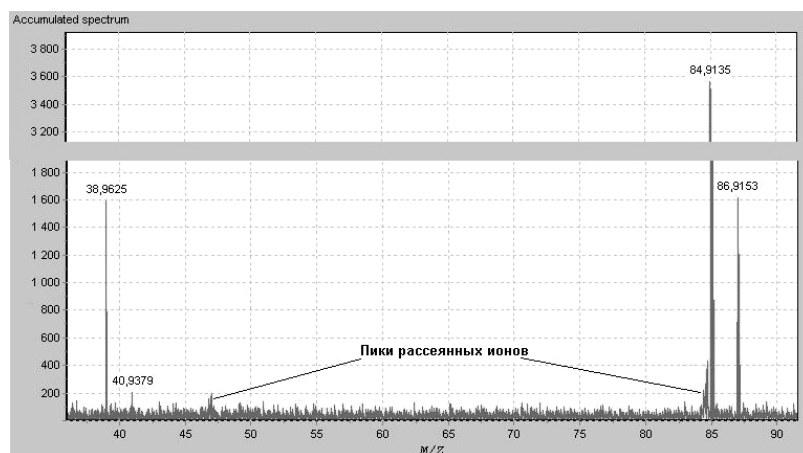


Рис. 14. Фрагмент масс-спектра, содержащий пики сопутствующих ионов, энергия 10 эВ

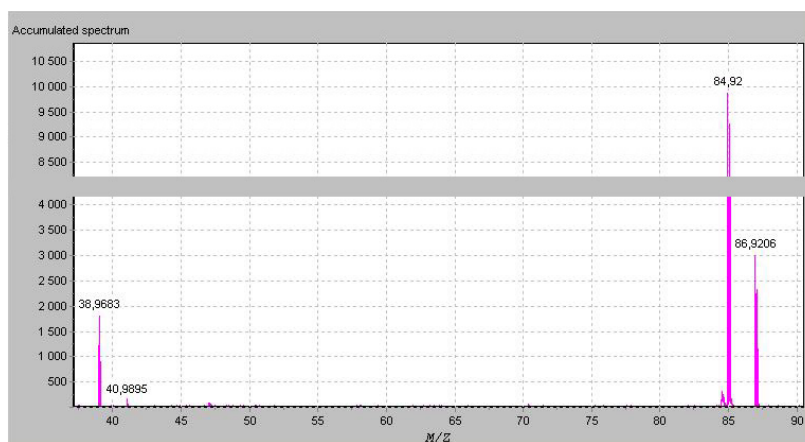


Рис. 15. Фрагмент масс-спектра, содержащий пики сопутствующих ионов, энергия 100 эВ

Полученные масс-спектры продемонстрировали многие особенности нашего анализатора и подтвердили успешность некоторых принятых ранее мер. Выяснилось, что масс-спектры могут быть записаны с чрезвычайно малым фоном рассеянных ионов. Интенсивность пиков рассеянных ионов, которые мы связываем с паразитными отражениями ионов в тракте анализатора, снижена до уровня менее 10^{-5} . В каждом масс-спектре надежно регистрируются изотопы ^{39}K , ^{41}K , ^{85}Rb и ^{87}Rb при соотношениях амплитуд, близких к естественным, и содержанию в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} . Интенсивность пика иона $^{41}\text{K}^+$ составляла лишь $3 \cdot 10^{-6}$ от интенсивности ионов цезия. При столь слабых интенсивностях следовых ионов масса любого из них могла быть определена с точностью, лучше чем 0.0001 а.е.м. при использовании одной из следовых компонент в качестве внутреннего стандарта: например, определяли массы ^{39}K , ^{41}K и ^{87}Rb , калибруясь по пикам ионов цезия и пику ^{85}Rb . Все названные особенности в равной степени относятся к масс-спектрам, записанным при энергии ионов от 10 до 100 эВ. На рис. 14, 15 приведены масс-спектры, полученные при энергии ионов 10 эВ и 100 эВ соответственно. Отмечено положение пика рассеянных ионов.

НАСТРОЙКА ПРИБОРА

Накопившийся за время почти бесперебойной двухмесячной работы макета анализатора опыт позволяет сегодня говорить, что анализатор устойчиво и воспроизводимо работает при энергии ионов ≥ 10 эВ. Однажды полученные настройки, будучи воспроизведены, приводят прибор в состояние, близкое к оптимальному, хотя, конечно, некоторые подстройки корректирующими напряжениями могут увеличить амплитуду сигнала.

Расчетные напряжения являются хорошим первым приближением для настройки зеркал. После первой настройки зеркала не требуют какой-либо регулировки. Линзовое напряжение настраивается по максимуму интенсивности сигнала, а последний потенциал позволяет произвести тонкую подстройку разрешения. Небольшие отклонения остальных потенциалов (в том числе введенные преднамеренно) могут быть скомпенсированы подстройкой последнего потенциала зеркала. О соответствии значений расчетных и экспериментально найденных значений потенциалов на электродах зеркал можно судить по данным, приведенным в табл. 1, 2 и на соответствующих графиках на рис. 8. Такая настройка соответствует качественной времяпролетной фокусировке, что видно при анализе экспериментальной зависимости времени пролета от энергии ионов и сопоставлении

ее с расчетной зависимостью (рис. 7).

Настройка пушки также осуществляется в соответствии с расчетными режимами. Линзовое напряжение и отклоняющие напряжения настраиваются по максимуму сигнала, а параметры модулятора — по времяпролетному разрешению. Справедливости ради следует отметить, что при энергиях ионов 10–30 эВ первоначальная настройка анализатора требовала большей аккуратности, но в дальнейшем, как уже говорилось, и эти режимы хорошо воспроизводятся, хотя и требуют иной раз изменения корректирующих напряжений на выходе пушки.

Все линзы могут регулироваться одним потенциалом, который не требует точной регулировки, однако необходим для значительной фокусировки пучка (как и в расчетах), что иллюстрируется измеренной зависимостью интенсивности сигнала от потенциала линз (рис. 16).

Отклонение в крайних линзах достаточно важно, поскольку регулирует шаг смещения пучка в направлении дрейфа. Однако отклонение в обеих крайних линзах может быть установлено с ошибкой в 1 градус. Если бы не система линз, такая ошибка привела бы к 12 см отклонению пучка мимо 1 см детектора. Однако, как показывают расчеты, периодическая система линз устойчиво захватывает ионный пучок на протяжении 7 м эффективного пути ионной траектории и десятка полных циклов отражений. Пока у нас нет экспериментального доказательства эффекта удержания ионного пучка, поскольку угловая ширина пучка, ограниченная первой маской, тоже составляет около 1 градуса. Однако удержание ионов хорошо согласуется с эффективной транспортировкой ионов на большие расстояния и при низкой энергии в наших экспериментах.



Рис. 16. Зависимость амплитуды сигнала на выходе анализатора от величины линзового напряжения

ФАКТОРЫ, ОГРАНИЧИВАЮЩИЕ ДИАПАЗОН ЭНЕРГИЙ ИОНОВ

Магнитные поля. Результаты моделирования позволяют надеяться, что в диапазоне энергий ионов 10–100 эВ анализатор будет устойчиво работать в магнитном поле напряженностью до 4–10 Гс. Дальнейшее снижение энергии потребовало бы экранирования магнитного поля турбомолекулярного насоса (в том числе электромагнитного поля) и магнитного поля датчика давления, а при энергии менее 1–2 эВ — и экранирования магнитного поля Земли.

Наводки. При энергии 100 эВ скорость движения составляет 12 мм/мкс, время движения в поле одного электрода длиной 25 мм составляет 2 мкс (500 кГц), время полного оборота — 100 мкс (10 кГц), а полное время пролета — 500 мкс (2 кГц). Низкочастотные наводки (менее 2 кГц) сказываются как вариации электродных потенциалов и калиброваны по смещению пика при намеренном смещении потенциала. Результаты такой калибровки приведены на рис. 17. Смещение пика по времени практически линейно зависит от изменения напряжения на электродах зеркала. Как и ожидалось, наибольшее смещение пика вызывается приращением потенциала на электроде 4 зеркала (см. рис. 2). Высокочастотные (более 1 МГц) колебания напряжения не влияют существенно на положение пика. В диапазоне 1 кГц–1 МГц встречаются резонансные частоты, особенно сильно искажающие движение ионов и, как следствие этого, очень заметно влияющие на разрешающую способность анализатора.

Для проверки влияния переменной составляющей напряжений, питающих электроды зеркал, в цепь питания электродов включалась обмотка трансформатора, к первичной обмотке которого подключался генератор сигнала. Амплитуда и частота генерируемого сигнала изменялись (при контроле с помощью осциллографа). На рис. 18 приводятся зависимости, иллюстрирующие степень падения разрешающей способности анализатора на двух частотах переменной составляющей (использовались частоты 60 кГц и 200 кГц). Режим, который мы называем "резонансным", характеризуется катастрофическим падением разрешения уже при амплитуде переменной составляющей около 100 мВ. На приведенной на рис. 18 диаграмме резонансный режим обозначен индексом Р, а нерезонансный — индексом нР с указанием частоты (60, 200).

Прямые измерения показывают шумы на электродах в широком диапазоне частот и с полной амплитудой (интегрально по всем частотам) около 10 мВ. К нашему счастью, мы не использовали импульсные источники питания, где частоты трансформаторов составляют десятки килогерц.

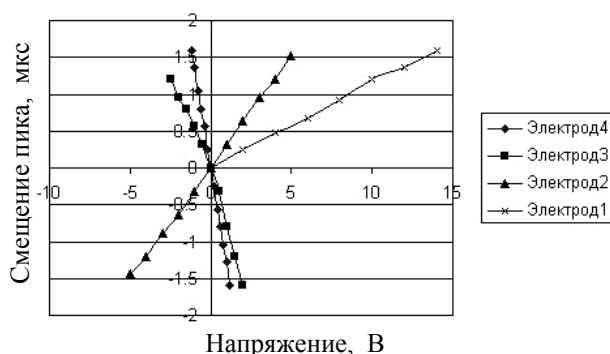


Рис. 17. Смещение положения пика ионов цезия при изменении напряжений на электродах зеркала

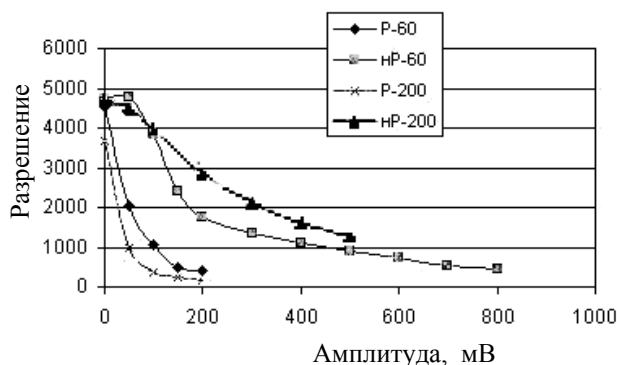


Рис. 18. Падение разрешающей способности анализатора под действием пульсаций напряжения на зеркале

Достоверный анализ шумов и эффектов резонансного возбуждения ионов запланирован в дальнейших фазах экспериментов с планарными ВПМС.

РЕЖИМ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ЦИКЛИЧЕСКИМИ ИОННЫМИ ТРАЕКТОРИЯМИ

Исследованный в настоящей работе многоотражательный времяпролетный масс-анализатор отличается от известных в настоящее время [9, 10] тем, что в нем отсутствуют замкнутые циклы ионных траекторий и, следовательно, он не ограничивает диапазона анализируемых масс. Однако в режиме работы с ионами низких энергий большая длительность сформированных ионным источником импульсов не позволяет достичь разрешающей способности выше 5000 при доступной длине ионных траекторий. В то же время расчеты

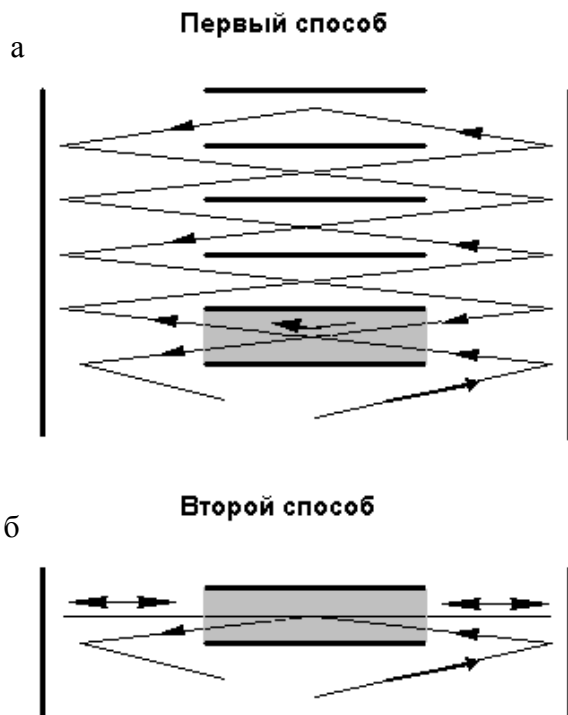


Рис. 19. Схема двух способов зацикливания ионных траекторий; затенена линза-дефлектор

анализатора показывают, что эффекты абберационного уширения временного сигнала анализатором малы и позволяют достичь существенно более высоких уровней разрешающей способности. Поскольку нам не удалось в используемом низкоэнергетичном ионном источнике сформировать импульсы короче примерно 100 нс, для оценки времяпролетных свойств собственно анализатора мы использовали метод увеличения времени пролета с помощью замыкания ионных траекторий в циклы. При этом начальная длительность ионного импульса играет при увеличении числа циклов все меньшую роль и достижимая разрешающая способность по массам анализатора лимитирована временными абберациями анализатора, потерями интенсивности ионного пучка и эффектами, связанными с нестабильностью источников питания и качеством вакуума.

Для замыкания ионных траекторий в циклы мы использовали импульсное переключение режима работы первой линзы анализатора двумя способами (см. рис. 19):

1. Линза (рис. 19, а) переключается в режим

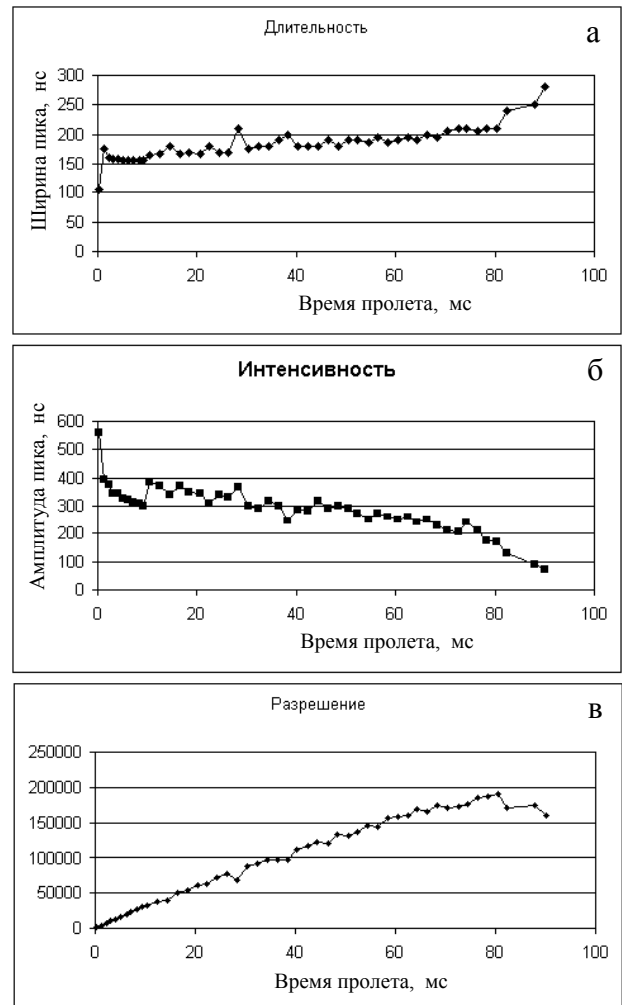


Рис. 20. Графики зависимости длительности (а), амплитуды (б) и разрешающей способности (в) от времени пролета ионов

отклонения пучка после прохода пучком всего анализатора "туда и обратно", так что пучок снова направляется этой линзой для следующего прохода всего анализатора. Обратное переключение и выпуск пучка на детектор происходят после определенного количества таких проходов.

2. Линза изначально настроена на такой режим отклонения пучка, что входящий в линзу пучок направляется перпендикулярно зеркалам (рис. 19, б). После прохода ионным импульсом линзы она немедленно переключается в фокусирующий режим без отклонения, так что ионный пучок колеблется между зеркалами, проходя все время только через одну первую линзу. После набора определенного

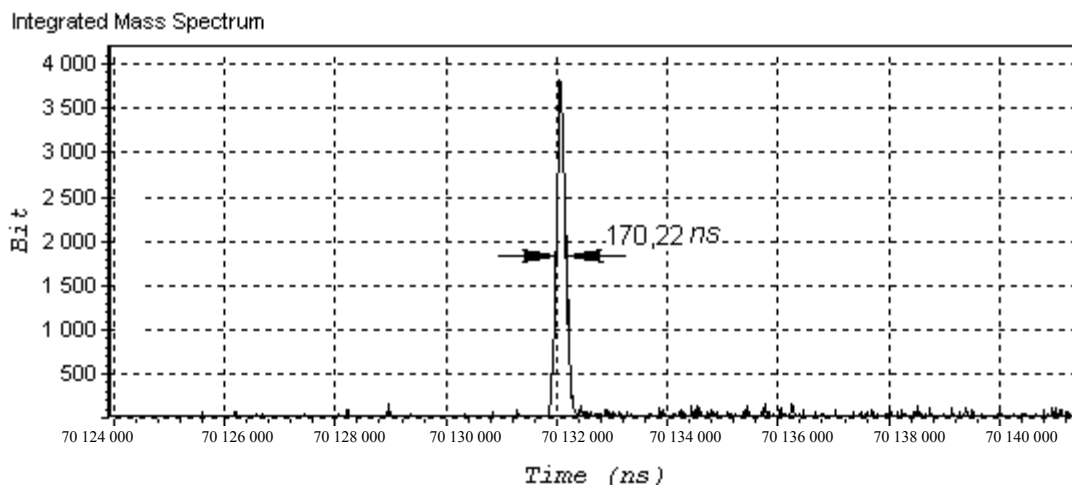


Рис. 21. Форма пика ионов цезия.

Время пролета около 70 мс, разрешающая способность анализатора по массе около 200 000

времени пролета линза вновь переключается в отклоняющий режим для вывода пучка на детектор.

Указанными способами нам удалось достичь времен пролета 80–90 мс при энергии ионов 100 эВ, что соответствует примерно 170 проходам между зеркалами при первом способе замыкания ионных траекторий и примерно 800 проходам при втором способе. На рис. 20 приведены зависимости разрешающей способности, длительности ионных импульсов на детекторе и амплитуды зарегистрированного сигнала от достигнутого времени пролета во втором из указанных выше режимов. Практически постоянный наклон зависимости разрешающей способности от времени пролета и отношение общей длительности импульса к его длительности при малом числе отражений позволяют сделать вывод о том, что достигнутая максимальная разрешающая способность порядка 180 000 ограничена не аберрациями анализатора, а потерями интенсивности пучка при большом количестве циклов прохода через анализатор и низким уровнем стабильности источников питания. При этом форма регистрируемого пика (см. рис. 21) оставалась стабильно хорошей даже при очень больших количествах циклов пролета пучка.

В первом из указанных выше режимов замыкания траекторий в циклы максимально достигнутая разрешающая способность составила примерно 110 000 при более быстром по сравнению со вторым режимом падении интенсивности сигнала при увеличении времени пролета, что свидетельствует

об отрицательном влиянии концевых дефлекторов на характеристики анализатора.

ВЫВОДЫ

Впервые экспериментально реализован планарный многооборотный ВПМС. Показаны устойчивость движения ионов и малые ионные потери на большом числе полных оборотов. Продемонстрировано сходство с расчетной моделью по режимам настройки и устойчивости к вариациям электрических потенциалов. Подтвержден третий порядок фокусировки по энергии. Оценен аксептанс прибора как $6 \text{ мм} \times 1.5 \text{ град}$. Выяснено, что ВПМС устойчиво функционирует при низких энергиях ионов с нижней границей 10 эВ. Даже при таких исключительно низких для масс-спектрометрии энергиях получены масс-спектры с разрешающей способностью около 4000. Дальнейшее снижение энергии ограничено магнитными полями турбопump и датчика давления, а также наводками на электроды, в том числе включающими резонансные частоты в полосе 10–100 кГц, возбуждающие неустойчивость движения ионов. Многоотражательный ВПМС демонстрирует исключительно низкий фон рассеянных ионов, что позволило записать масс-спектры с динамическим диапазоном 10^6 . Оптические свойства анализатора позволяют создавать на его основе времяпролетные приборы высокого разрешения.

Авторы выражают глубокую благодарность

группе к.ф.-м.н. А.Ф. Кузьмина за тщательное измерение содержания количества сопутствующих ионов щелочных металлов, эмитируемых нагретым алюминатом цезия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Morris H.R., Paxton T., Dell A. et al.* High Sensitivity Collisionally-activated Decomposition Tandem Mass Spectrometry on a Novel Quadrupole/Orthogonal-acceleration Time-of-flight Mass Spectrometer // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1996. V. 10. P. 889–896.
2. *Henderson S.C., Valentine S.J., Counterman A.E., Clemmer D.E.* ESI-Ion Trap–Ion Mobility–Time-of-flight Mass Spectrometry for Rapid and Sensitive Analysis of Biomolecular Mixtures // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 291–301.
3. *Verentchikov A., Ens W., Martens J., Standing K.G.* Detection of Large Molecular Ions by Secondary Ion and Secondary Electron Emission // *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes.* 1993. V. 126. P. 75–83.
4. *Martens J., Ens W., Standing K.G., Verentchikov A.N.* Secondary Ion Desorption by Bombardment with Large Molecular Ions // *Proceedings of 40th ASMS Conf.*, 1992. P. 458–459.
5. *Dodonov A.F., Chernushevich I.V., Dodonova T.F. et al.* Reflecting Time-of-flight Mass Spectrometer with an API ion source and orthogonal extraction. USSR Patent N 1681340A1, 25 February 1987.
6. *Хасин Ю.И., Гаврик М.А., Демидов В.Н., Явор М.И.* Импульсная цезиевая пушка для исследования свойств многоотражательного времяпролетного масс-анализатора // *Здесь.* С. 72–79.
7. *Лютвинский Я.И., Петров Д.М., Веренчиков А.Н. и др.* Система регистрации для параллельного анализа в ВПМС тандемах // *Здесь.* С. 80–91.
8. *Явор М.И., Веренчиков А.Н.* Планарный многоотражательный времяпролетный анализатор, работающий без ограничения диапазона масс // *Здесь.* С. 38–45.
9. *Wolnik H., Casares A.* An energy-isochronous multi-pass time-of-flight mass spectrometer consisting of two coaxial electrostatic mirrors // *Int. J. Mass Spectrom.* 2003. V. 227. P. 217–222.
10. *Toyoda M., Okumura D., Ishihara M. and Kata-kuse I.* Multi-turn time-of-flight mass spectrometers with electrostatic sectors // *J. Mass Spectrom.* 2003. V. 38. P. 1125–1142.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 7.04.2004.

INITIAL EXPERIMENTAL STUDIES OF A PLANAR MULTIREFLECTION TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER

Yu. I. Khasin, A. N. Verenchikov, M. A. Gavrik, M. I. Yavor

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper describes an experimental model of a new time-of-flight mass spectrometer suitable for operation in the millisecond time-of-flight range. The ion-optical system of the analyzer is based on plane gridless electrostatic mirrors. To confine an ion beam in the drift direction, a system of five electrostatic lenses is used. The energy focusing range for the analyzer mirror system was determined experimentally and the results appeared to be well correlated with the calculated data. In the course of the analyzer tests, we defined the mirror operating modes at various ion energies, and characterized resolution and transmission as a function of ion energy. The mass spectra taken in the 10 to 100 eV ion energy range show the traces of ions of alkali metals contained in cesium aluminate at levels below $2 \cdot 10^{-5}$ of the cesium ion intensity. The investigations helped to establish specific features of the new analyzer tuning and ion stability limits with respect to external magnetic fields and voltage ripple of power supplies.