

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ. ПРИБОРЫ

УДК 621.384.668.8: 537.534.1/. 8

© Б. Н. Козлов, Ю. И. Хасин, С. Н. Кириллов,
А. С. Труфанов, М. А. Гаврик, А. Н. Веренчиков

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА В МНОГООТРАЖАТЕЛЬНЫХ ВРЕМЯПРОЛЕТНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРАХ

В многоотражательном времяпролетном приборе с ловушечным источником достигаются более 10 000–100 000 ионов на выстрел. В этом случае экспериментально наблюдаются эффекты объемного заряда, включая насыщение интенсивности, уширение и смещение пиков. В источнике с ортогональным ускорением и накоплением ионов в проводнике можно получить до 10 000 ионов на выстрел. Кулоновские эффекты слабо выражены и плохо различимы на фоне насыщения ионного детектора. В настоящее время для получения массовой точности порядка 1 ppm интенсивность сигнала должна быть ограничена на уровне 10^6 – 10^7 ионов в секунду в одиночном пике прежде всего из-за возможностей детектора.

ВВЕДЕНИЕ

Многоотражательные планарные времяпролетные масс-анализаторы (МОП ВПМА) представляются перспективным направлением в современном приборостроении. Такие приборы позволяют повысить разрешающую способность и массовую точность анализа, одновременно сохраняя полный массовый диапазон [1–3]. Для сочетания импульсного прибора со стационарными источниками в [4–6] предложена и испытана ионная ловушка с аксиальным выбросом. В ловушке ионы накапливаются в длительном промежутке между стартами МОП ВПМА порядка 1 мс. Тем самым дос-

тигается эффективная конверсия непрерывного пучка в импульсные пакеты. В случае интенсивных ионных потоков из источника в ловушке могут накапливаться до 10^6 ионов на импульс. При большом числе ионов возникает уширение ионного облака в ловушке и искажения характеристик ионных пакетов. В нашей работе [7] описана стыковка ионной ловушки с МОП ВПМ-анализатором. В данной работе описаны экспериментальные исследования эффектов объемного заряда в многопролетном анализаторе, включающие насыщение интенсивности сигнала, уширение, сдвиг пиков и коалесценцию пиков в изотопном кластере. Взаимодополняющие результаты были получены на двух экспериментальных установках: в одной использовался источник с ионной ловушкой, а в другой — ортогональный ускоритель с накоплением ионов в квадрупольном ионном проводнике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА №1

Блок-схема установки приведена на рис. 1. Установка детально описана в статье данного сборника [7]. Кратко, ионы создаются в источнике ионов "электроспрей" при атмосферном давлении и отбираются через дифференциальную систему откачки. Время запуска ионов импульсно регулируется на входе в первую, вспомогательную линейную ловушку. Ионы накапливаются в первой ловушке и импульсно вводятся во вторую, основную линейную ловушку. Обе ловушки улавливают ионы с помощью радиочастотных полей в радиальном направлении и с помощью слабых статических полей — в аксиальном направлении. В основной ловушке ионы захватываются и охлаждаются

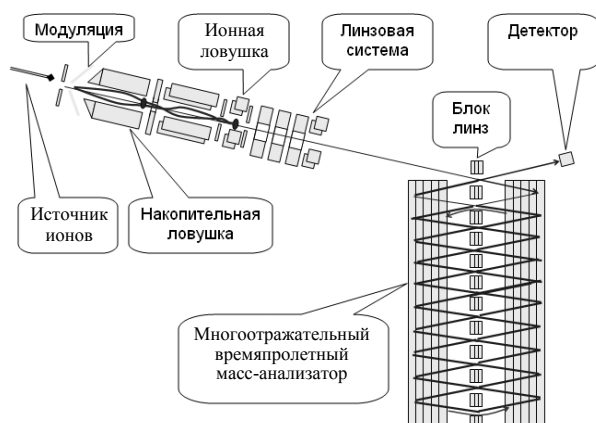


Рис. 1. Схема эксперимента. Ионы из источника ионов "электроспрей" накапливаются в ионной ловушке и выбрасываются в многоотражательный анализатор

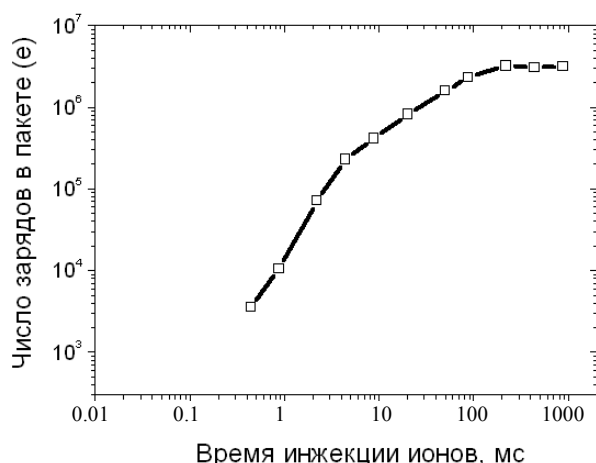


Рис. 2. Зависимость числа зарядов в пакете от времени инъекции ионов в ловушку при распылении 10^{-5} М грамицидина С. Число ионов $(\text{MH}_2)^{2+}$ грамицидина на пакет приблизительно в 5–10 раз меньше числа зарядов

при давлении воздуха 2–3 мТорр и периодически — раз в 2 мс выбрасываются в многопролетный анализатор для масс-анализа. Масс-анализатор состоит из двух параллельных зеркал и блока из 48 периодических линз. Длина пролета в анализаторе 20 м. Ионы испытывают ограниченные потери за счет рассеяния на остаточном газе при давлении 10^{-7} Торр. После анализатора ионы детектируются на вторичном электронном умножителе (ВЭУ). Сигнал после предусилителя с полосой в 500 МГц регистрируется с помощью быстрого усредняющего аналого-цифрового преобразователя (АЦП).

В [7] описаны различные импульсные режимы работы анализатора, включающие: (А) основной или однопроводный режим, когда ионы проходят один раз через весь анализатор; (Б) сервисный режим, когда ионы направляются прямо на детектор; (В) многопроводный режим, когда за счет поворота во второй линзе ионы улавливаются в анализаторе на контролируемое число полных проходов.

Исследуются масс-спектры известных образцов: 10^{-5} М растворов грамицидина С (пептида с массой 1140 Да), небольшого протеина — бычьего инсулина (5733 Да) и полимера полиэфиримида (PEI) со средней массой 500 Да. Рассматриваются искажения спектров — смещение, уширение и слияние пиков.

ЧИСЛО НАКОПЛЕННЫХ ИОНОВ

Средний поток ионов всех масс в основную ловушку измерен электрометром и варьируется от образца к образцу в диапазоне от 3 до 10 пА. По

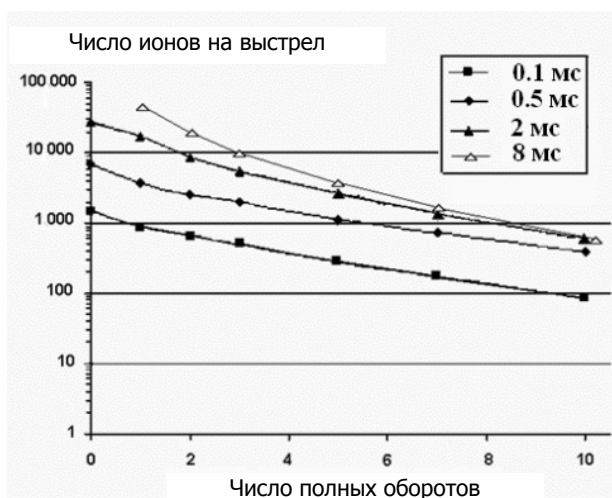


Рис. 3. Логарифмическая зависимость числа ионов на выстрел от числа полных оборотов для различных времен инъекции. Увеличение времени инъекции приводит к насыщению сигнала, особенно на большом числе оборотов

составу наблюдаемых ионов в масс-спектре можно заключить, что от 10 до 30 % этого тока переносится протонированными квазимолекулярными ионами типа $(\text{MH}_2)^{2+}$, где М обозначает молекулу образца, а Н — водорода. Поток таких ионов оценивается от $2 \cdot 10^6$ до $2 \cdot 10^7$ зарядов в секунду. В типичном эксперименте ионы выбрасываются из ловушки раз в 2 мс, и число единичных зарядов в типичном пакете составляет от 4 000 до 40 000.

Число зарядов может быть преднамеренно увеличено за счет снижения частоты импульсов или преднамеренно уменьшено, например, за счет укороченного напуска ионов в накопительную ловушку. Для оценки числа зарядов в пакете измерялся средний ток на коллекторе. Ионные пакеты направлялись на детектор через первую линзу анализатора. Таким образом, ионный пакет частично обрезался 3 мм апертурой дифференциальной откачки, но не испытывал потерь в анализаторе. Перед детектором установлен сеточный коллектор. После электрометрических измерений величина тока удваивалась с учетом 50 % прозрачности сетки. На рис. 2 представлены результаты таких измерений при распылении 10^{-5} М раствора грамицидина С. Хотя число ионов $(\text{MH}_2)^{2+}$ грамицидина в 5–10 раз меньше числа зарядов во всем спектре, типичный ионный пакет (2 мс накопления) все равно включает необычно высокое для ВПМС число ионов — около 30 000 ионов на импульс. При длительном накоплении число ионов в импульсе может быть доведено до нескольких сотен тысяч. Далее ловушка насыщается и не способна накапливать большее число ионов в том же фазовом объеме.

Необходимо отметить, что в последующих экспериментах число ионов оценивалось по величине импульсного сигнала на детекторе. Поскольку мы не проводили дополнительной перекалибровки детектора, то абсолютное число ионов скорее оценивалось по порядку величины, чем измерялось точно. Большинство эффектов исследовались как качественные тенденции влияния объемного заряда на характеристики спектров в МОП ВПМА.

ТРАНСМИССИЯ ЧЕРЕЗ АНАЛИЗАТОР И КУЛОНОВСКИЕ ЭФФЕКТЫ

При переходе с сервисного в основной режим и далее в многопроходный режим сигнал заметно уменьшался — например, после 10 полных проходов в 10 раз. Хотя сигнал все еще мог быть измерен на сеточном коллекторе, однако точность таких измерений оказывалась меньшей, чем сравнительные измерения на времяпролетном детекторе

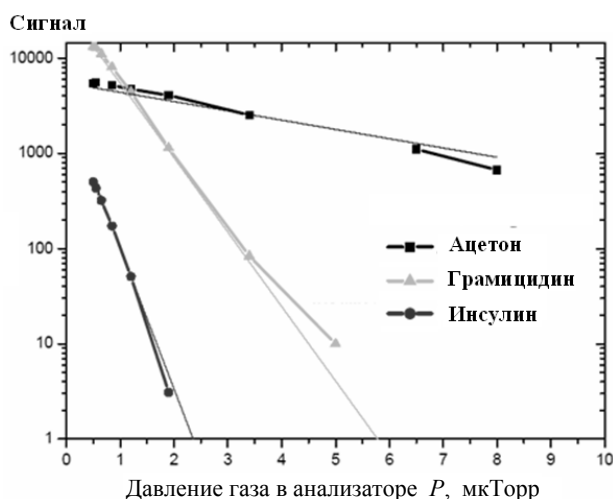


Рис. 4. Логарифм ионного сигнала как функция давления в анализаторе

Рассеяние 2кэВ ионов на воздухе

Вещество	Мол. масса, а.е.м.	Сечение рассеяния σ , (Å) ²	Длина свободн. пролета λ при 10 ⁻⁷ Торр
Ацетон	58	30	800 м
Грамицидин С	1140	240	100 м
Инсулин	5730	500	53 м

ВЭУ. Кроме того, ВЭУ совместно с системой регистрации позволяет соотнести сигнал с массой ионов, что невозможно в коллекторных измерениях.

Несмотря на значительное число ионов можно избежать насыщения ВЭУ. Достаточно поддерживать низкий уровень выходного сигнала — менее 200 мВ. Отклик умножителя остается пропорциональным коллекторному току, а форма сигнала, если и возмущена, то слабо. Тем не менее результаты и выводы этой статьи проверялись в дополнительных экспериментах на предмет возможного искажения сигнала детектора.

Сравнивая интенсивности сигналов при разном числе проходов через анализатор, были измерены потери ионов на один полный проход. Данные для (МН₂)²⁺ ионов грамицидина представлены на рис. 3. При этом сигнал в сервисной моде соответствует нулю проходов на рисунке. Обращаем внимание, что график построен для логарифма интенсивности, т. е. наклон кривой соответствует скорости потерь. Число ионов на выстрел восстановлено по предыдущим коллекторным измерениям.

Данные рис. 3 позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, для малоинтенсивных пучков потери на полный оборот сравнительно невелики — фактор 10 на десяти оборотах соответствует 30 % ионным потерям на полный оборот с траекторией в 20 м. Во-вторых, опять же для малоинтенсивных пучков потери на первом обороте сходны с потерями на последующих оборотах. Это означает, что фазовый размер пучка (эмиттанс) несоизмерим или меньше фазового размера, соответствующего пропусканию через прибор (аксептанс).

Для того чтобы понять природу потерь, сначала выделим ионно-оптические потери и эффекты рассеяния на газе. Давление в анализаторе

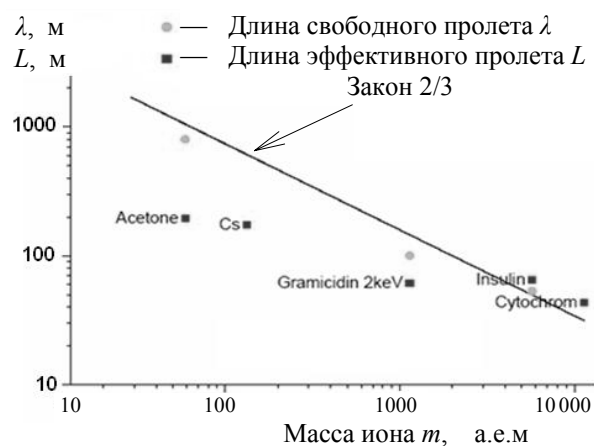


Рис. 5. Длина эффективного пролета в анализаторе L и свободного пролета в газе λ как функция молекулярной массы m иона

варьировалось от $2 \cdot 10^{-7}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ Торр за счет напуска воздуха в камеру анализатора. Потери 2 кэВ ионного пучка с ростом давления представлены на рис. 4. Заметим, что потери действительно следуют закону экспоненциального ослабления пучка с давлением. Наклон кривых значительно зависит от массы и, следовательно, от сечения ионов σ . По наклону можно вычислить сечение рассеяния или длину свободного пролета λ при давлении 10^{-7} Торр, соответствующие рассеянию ионных пакетов в e раз. Результаты сведены в таблицу.

Для определения суммарных потерь в анализаторе варьировалось число оборотов аналогично рис. 3. Результаты представлены на рис. 5 как эффективная длина пролета L в МОП-анализаторе, соответствующая затуханию пучка в e раз. На этом же графике показана длина свободного пролета λ . Очевидно, что для тяжелых ионов, таких как протеины, инсулин и цитохром C_2 и при давлении газа в анализаторе порядка 10^{-7} Торр потери прежде всего определяются рассеянием ионов на остаточном газе. Для более легких ионов длина свободного пролета увеличивается приблизительно по закону $\lambda \sim m^{-2/3}$ (обозначена линией на графике), однако суммарные потери уже не снижаются. Длина эффективного пролета L замораживается на уровне 200 м, или 10 проходов. Это соответствует приблизительно 10 % потерям на один полный проход длиной 20 м. Такие потери, скорее всего, случаются при повороте пучка в торцевой линзе.

Теперь, когда охарактеризованы рассеяние ионов, а также ионно-оптические потери, вернемся к рис. 3. Отметим, что при большом числе ионов (кривые для 2 и 8 мс впрыска ионов) наклон кривых возрастает, и кривые сливаются при большом числе оборотов. Это означает, что ионные потери в анализаторе возрастают, и наблюдается насыще-

ние числа ионов. На десяти полных оборотах число ионов $(\text{MH}_2)^{2+}$ грамицидина на один пакет не может превысить 500 независимо от загрузки ловушки. В какой-то мере насыщение сигнала тока ионов определяется и переполнением ловушки. Однако дальнейшие потери при следующих проходах свидетельствуют о кулоновском отталкивании в анализаторе. Сразу же отметим, что кулоновские потери могут стать причиной различного рода дискриминаций в спектре, а также смещений пиков.

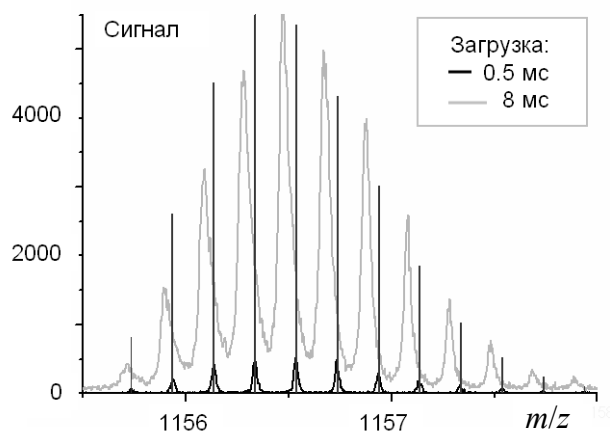


Рис. 6. Искривления спектра инсулина $(\text{M} + \text{H}_5)^{5+}$ с увеличением числа ионов в пакете

Разрешающая способность, R

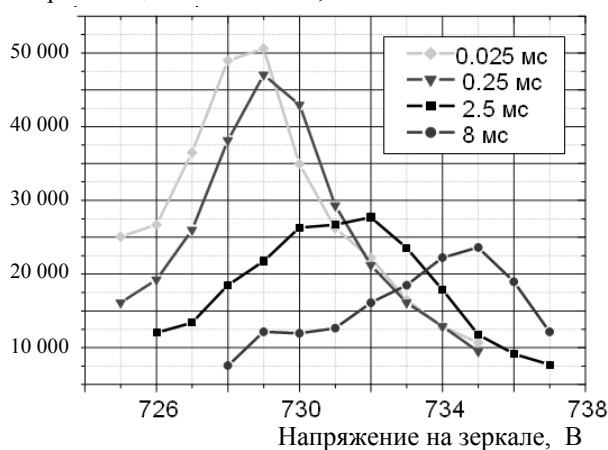


Рис. 7. Влияние заряда ионного пакета на разрешающую способность и на оптимальную настройку в основном режиме работы прибора

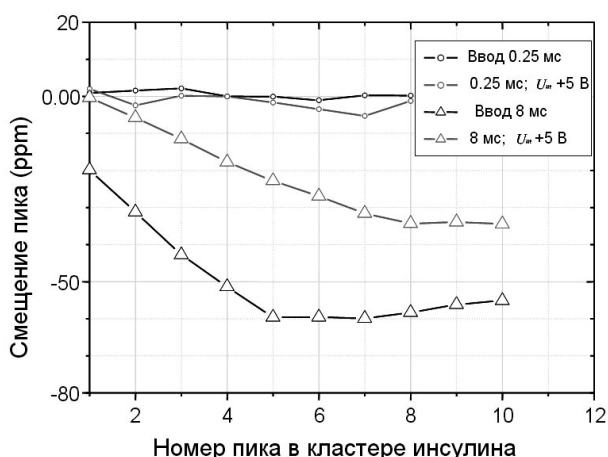


Рис. 8. Относительное смещение пиков (ppm) в зависимости от номера изотопного пика для $(\text{M} + \text{H}_5)^{5+}$ инсулина. Кривые отличаются по времени загрузки и по настройке зеркала

УШИРЕНИЕ И СДВИГ ПИКОВ

В данном приборе наблюдаются заметные искажения формы пиков при больших временах накопления ионов (более 1 мс) и увеличении числа ионов. Эффекты, как правило, не носят пороговый характер, а скорее более заметны при большем числе N ионов в пакете, начиная приблизительно с $N > 1000$. Пример такого искажения приведен на рис. 6, где показана группа изотопных пиков для пятизарядного иона инсулина $(M+H_5)^{5+}$. Два сигнала соответствуют различным временам загрузки ловушки (т. е. временам ввода ионов в промежуточную ловушку). Также вертикальными линиями показано теоретическое распределение изотопных пиков.

При больших временах загрузки порядка 8 мс спектральная линия значительно изменяется по сравнению со стандартной 0.5 мс загрузкой:

- интенсивность сигнала возрастает, хотя и нелинейно, со временем загрузки;
- пики уширяются;
- пики сдвигаются в сторону меньших времен;
- пики взаимно стягиваются (коалесценция).

На рис. 7 показано влияние заряда ионного пакета на разрешающую способность и на оптимальную настройку многоотражательного прибора. Максимальное время загрузки 8 мс соответствует приблизительно 30 000 элементарных зарядов или $N = 6000$ ионов на пакет для всего изотопного кластера. Видно, что максимально достижимая разрешающая способность $R_{\max}$ снижается с увеличением заряда. Так, при $N = 6000$ происходит падение $R_{\max}$ с 50 000 до 25 000. На рис. 7 также видно, что с увеличением N оптимальное напряжение зеркала смещается в сторону больших напряжений, т. е. зеркало становится жестче (короче для проникновения ионов).

Смещение пиков в $(M+H_5)^{5+}$ инсулиновой изотопной группе показано на рис. 8. С увеличением заряда до 30 000 зарядов в изотопной группе пики смещаются в сторону низких масс на величину до -60 ppm, т. е. до 0.3 Да в значении молекулярной массы или 0.07 в значении m/z . При оптимальной настройке зеркала, т. е. соответствующей максимальной разрешающей способности на рис. 7, массовое смещение уменьшается до 30 ppm. В значительной мере величина смещения связана с шириной пика, и в относительных единицах (ppm) смещение всегда ощутимо меньше ширины пика. Вероятно, смещение вызвано асимметричными ионными потерями. Асимметрия может проявляться как по отношению к энергетическому распределению (что кажется более правдоподобным), так и к пространственному положению ионов в пакете.

По данным рис. 8 также можно определить, что пики в изотопной группе сближаются. Действительно, первые пики (на меньших массах) почти не смещаются, в то время как последующие пики

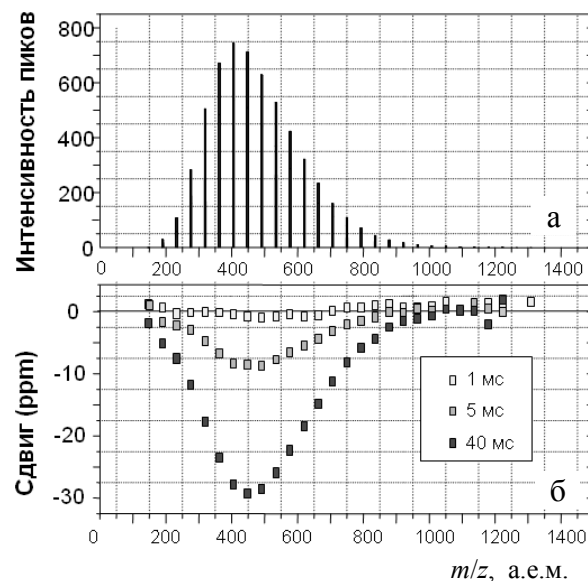


Рис. 9. Локальность кулоновских эффектов в узком диапазоне значений m/z . Спектр PEI (а) и относительное смещение пиков при разных временах инжекции (б)

смещаются в сторону меньших масс. Таким образом, пики взаимно стягиваются. Величина стягивания зависит как от величины заряда, так и от настройки времяпролетного анализатора.

Здесь сразу важно объяснить, что, несмотря на возможность настройки, в спектрах наблюдаются сигналы с различной интенсивностью и кулоновские эффекты неизбежно возмущают характеристики более интенсивных пиков.

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ КУЛОНОВСКИХ ЭФФЕКТОВ

Для понимания процессов кулоновских возмущений представляется важным выяснить, где же происходит возмущение — в ловушке, на ранних стадиях разделения в коротком бесполеовом промежутке или же в самом анализаторе при многократных отражениях и вторичной фокусировке ионных пакетов? Для этого рассматривался массовый сдвиг ионов полимера PEI со средней массой 500 Да и шагом мономера 44 а.е.м. Результаты представлены на рис. 9. На части (а) графика представлена интенсивность индивидуальных пиков. На графике (б) показано смещение масс пиков при различных временах инжекции в ловушку. Очевидно, что смещение коррелирует с интенсивностью. Более детальное рассмотрение как серии мажорных пиков, так и минорных пиков между ними показывает, что возмущения распространяются приблизительно на зону 2–3 а.е.м в области

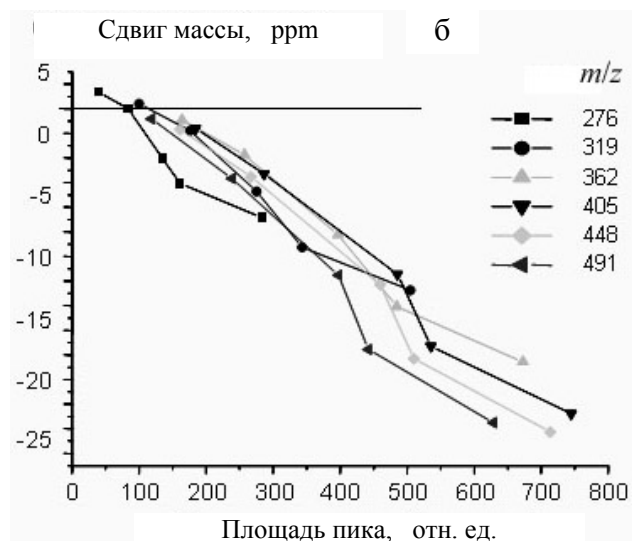
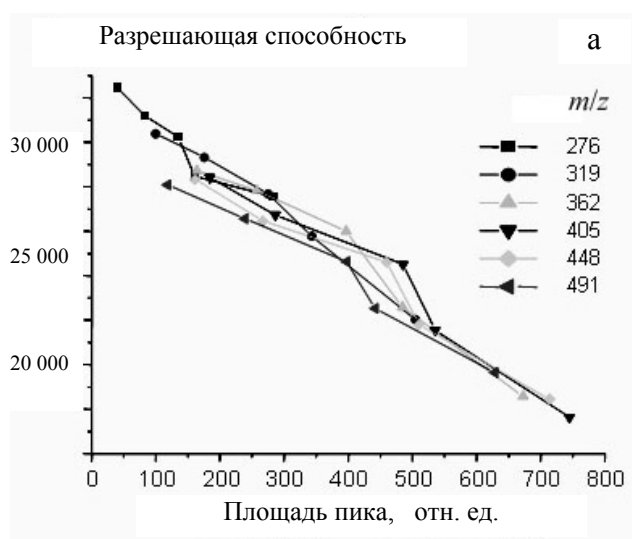


Рис. 10. Линейность кулоновских эффектов

масс порядка 500. Таким образом, кулоновские возмущения а) локальны в диапазоне масс; б) могут происходить не только при начальном расщеплении всего ионного облака на массовые пакеты, но и в течение всего многоотражательного пролета в области плотных ионных пакетов.

Следующий вопрос, который был разрешен экспериментально — являются ли кулоновские эффекты пороговыми. Для этого были проанализированы экспериментальные данные предыдущей серии, где спектры полимера PEI были записаны при различных временах инжекции. Для серии мажорных пиков построены зависимости разрешающей способности (рис. 10, а) и массового сдвига (рис. 10, б) от площади пика. Оба эффекта оказались линейно зависимыми от локальной ин-

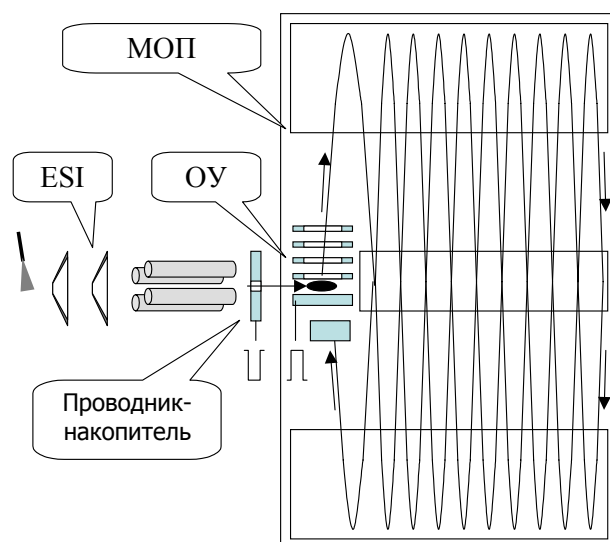


Рис. 11. Схема установки № 2

тенсивности пика. Линейная зависимость свидетельствует о том, что эффекты уширения и смещения пиков происходят и при существенно меньшем заряде в пакете, просто величина эффекта уменьшается. Это также означает, что возможен учет и компенсация массового сдвига в первом порядке. В такой процедуре смещение калибруется по пикам с известной массой, и для каждого индивидуального пика вносится коррекция массы, линейно зависящая от интенсивности пика.

Отметим, сходные эффекты могли в принципе быть вызваны эффектами насыщения детектора. Такая возможность была экспериментально опровергнута, поскольку эффекты оказались независимыми от уровня усиления в детекторе.

Итак, при увеличении числа ионов в пакете более 10 000–100 000 происходят разнообразные искажения спектров кулоновским расталкиванием. К сожалению, вышеописанные измерения скорее носят качественный характер и отражают тенденции, нежели дают количественные соотношения. Процессы возмущения объемным зарядом могут протекать как на ранних, так и на поздних стадиях разделения ионов в анализаторе, а число ионов в пакете меняется в 5 раз при переходе из ловушки в многопролетный анализатор. В следующем разделе этой работы описана попытка подобных измерений в многопролетном анализаторе, но теперь уже с другим импульсным источником ионов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА № 2

Эффекты объемного заряда были оценены в другом, аналогичном приборе. Схема измерений

представлена на рис. 11. Ионы ацетона образуются в источнике ионов с коронным разрядом и отбираются в систему транспортировки с дифференциальной откачкой. На заключительной стадии транспортной системы используется квадрупольный РЧ проводник с накоплением ионов. Ионы запираются небольшим статическим напряжением на выходной диафрагме. Периодически (например, раз в 1 мс) затвор открывается, и ионные пакеты выбрасываются в ортогональный ускоритель. Для узкого диапазона масс можно сформировать импульсный пакет, практически помещающийся в короткий (4 мм) ортогональный ускоритель. При этом для узкого диапазона масс эффективность конверсии непрерывного ионного пучка в импульсный высока и с учетом всех потерь достигает 10 %.

Ортогональный ускоритель выталкивает ионные пакеты в планарный многопролетный масс-анализатор с периодическими линзами. Анализатор описан в [8]. По сравнению с установкой № 1 анализатор существенно удлинен в направлении зеркал. Характерный размер между внешними электродами зеркал составляет 60 см, а длина ионной траектории с 20 отражениями — около 12 м. Ускоряющее напряжение составляет 2 кВ при характерном времени пролета ионов ацетона ($m/z = 59$ а.е.м.) 150 мкс. В качестве детектора использовалась шевронная сборка двух микроканальных пластин (МКП). Ионный сигнал после предварительного усилителя с полосой усиления в 500 МГц регистрируется с помощью скоростного АЦП.

С учетом накопления в такой установке удается получать ионные пакеты, содержащие около 10 000 ионов, удобные для исследования кулоновских эффектов. Сделаем некоторые оценки. Согласно коллекторным измерениям полный ионный ток на входе в ортогональный ускоритель составляет не менее 100 пА. Судя по масс-спектрам, большинство заряда приходится на ионы воздуха и около 20 %, т. е. 20 пА, — на ионы ацетона. Судя по временным профилям, импульсные пакеты на входе в ускоритель имеют характерный размер порядка 40 мм (временная ширина 2 мкс). Таким образом, эффективность импульсной конверсии составляет около 10 %, а число ионов в пакете можно оценить как $N \approx 10\,000$:

$$N = (2 \cdot 10^{-11} \text{ [A]} \times 10^{-3} \text{ [с]} \times 0.1) / 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ [Кл]} = 15\,000.$$

Такое число ионов существенно выше по сравнению с типичными ВПМС, работающими с единичными ионами. Для записи спектров приходится значительно снижать напряжение на микроканальной сборке до 1400–1500 В. Тем не менее сигнал обладает симметричной формой и характеризуется достаточно высокой разрешающей спо-

собностью более 20 000 (рис. 12). На рисунке показан фрагмент спектра с молекулярным пиком ацетона. Спектр записан за 1000 сканов, средняя амплитуда сигнала 45 бит, а средний интеграл под пиком — 120 бит·нс. Разрешающая способность 20 000.

Нами сделана попытка измерить число ионов на выстрел после прохождения анализатора. С учетом малого динамического диапазона АЦП (8 бит → 256) невозможно одновременно измерять сильные сигналы и регистрировать одиночные ионы (по расчетам сигнал от одиночного иона составит 0.005 бит). Однако, калибруя детектор на сигналах различной интенсивности ионного пучка, удалось связать аналоговый и счетные режимы и в результате восстановить число ионов в больших импульсах. На рис. 13 показана зависимость площади под пиком ацетона как функция напряжения детектора. Серии различаются по интенсивности ионного сигнала, который варьируется задерживающим напряжением на скиммере интерфейса. Диапазон измерений в каждой серии варьируется от 20 до 1000 бит·нс (измерения проведены для

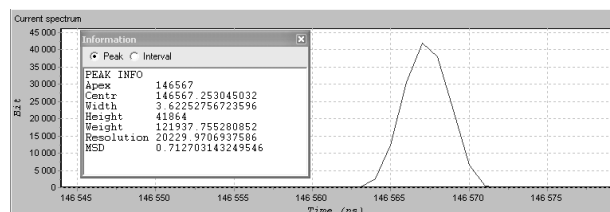


Рис. 12. Характерный сигнал ионов ацетона при интенсивности ионных пакетов в несколько тысяч ионов. В окне приведены параметры пика

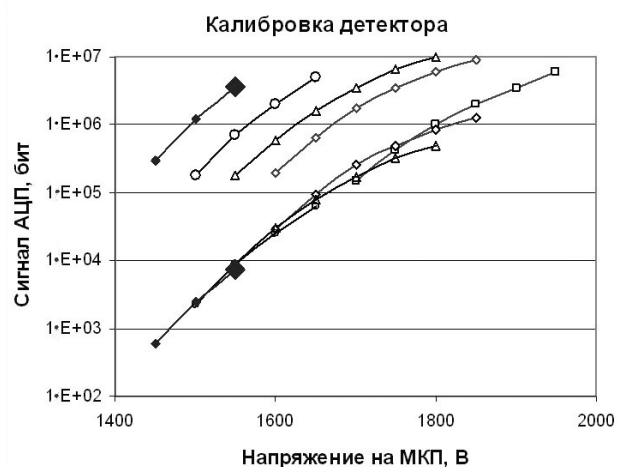


Рис. 13. Сшивка аналогового и счетного режимов АЦП на разных интенсивностях ионного сигнала. Измеренное подавление сигнала между сериями составляет фактор 500

10 000 импульсов), что соответствует амплитуде сигнала от 7 до 300 бит. При амплитуде сигнала более 256 бит сигнал насыщается, т. е. верхние значения искажены. После сшивки, представленной наложенными кривыми на рис. 13, обнаружено, что интенсивность ионного сигнала варьировалась между сериями в 500 раз с ошибкой до фактора 2. С другой стороны, на максимальном напряжении детектора становится возможным наблюдать единичные ионы. Так, при наиболее ослабленном сигнале интенсивность сигнала на втором изотопе ацетона ($^{13}\text{C}^{12}\text{C}_2\text{H}_7\text{O}^+$) составляла 0.7 ± 0.15 иона на выстрел. Следовательно,

интенсивность первого изотопа ($^{12}\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$) равняется 20 ± 5 ионов на выстрел. Это позволяет оценить число ионов в наиболее интенсивных пакетах как $10\,000 \pm 5\,000$, что хорошо согласуется с предыдущей оценкой.

ИЗМЕРЕНИЕ ЭФФЕКТОВ ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА

На экспериментальной установке № 2 проводилось исследование эффектов объемного заряда с варьированием интенсивности ионных пакетов. Периодически с шагом 20 с менялось напряжение

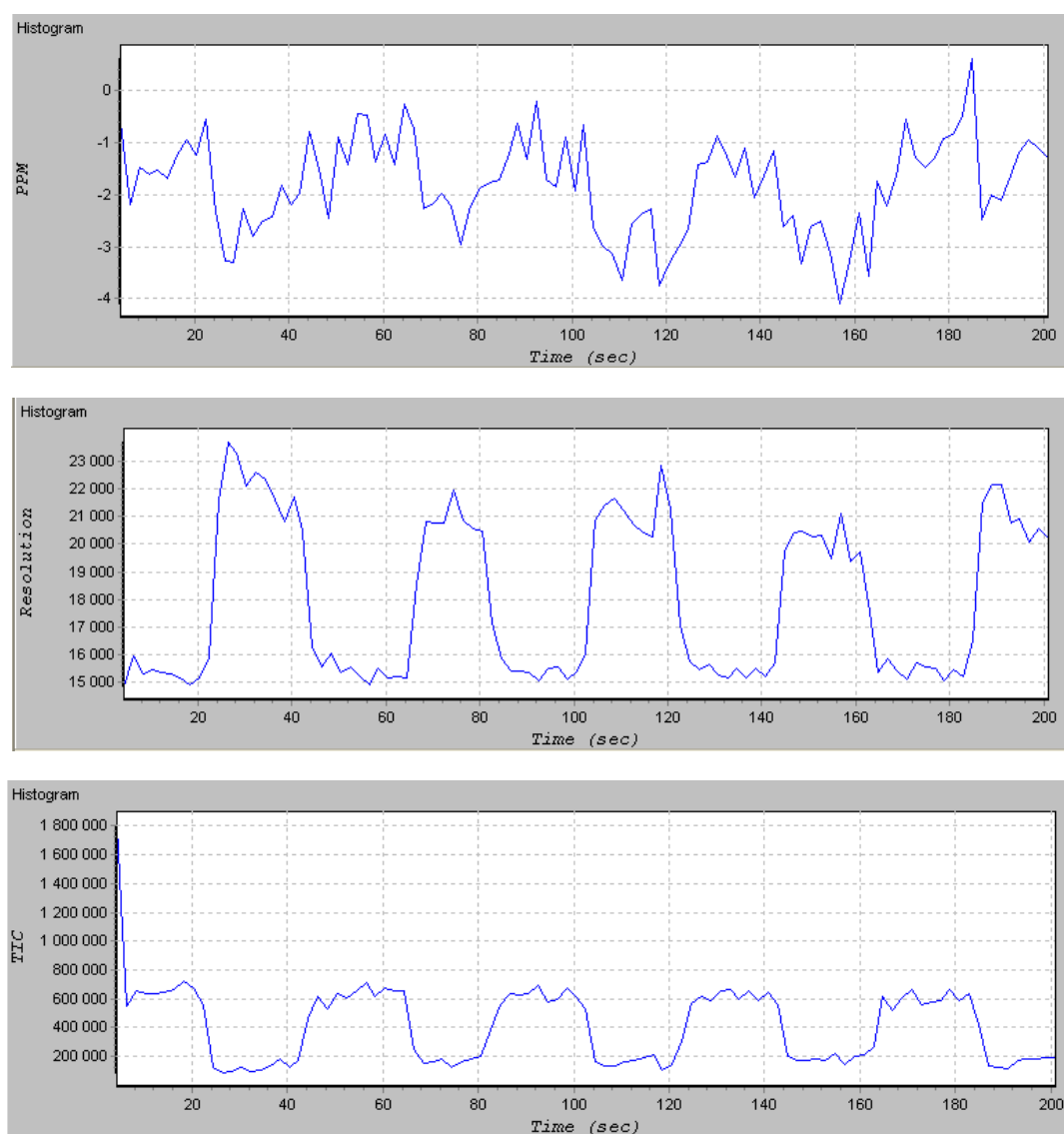


Рис. 14. Эффекты объемного заряда в установке № 2 с ортогональным ускорителем и накоплением в квадрупольном проводнике. Временные зависимости: а — смещение пика ацетона, б — разрешающая способность, в — площадь пика ацетона

скиммера от 60 В до 27 В. Это приводило к пятикратному изменению ионного сигнала. Чтобы не насыщать детектор, напряжение детектора снижалось до 1500 В. В соответствии с предыдущей калибровкой детектора число ионов на выстрел менялось от 10 000 до 2000. На рис. 14 приведены временные зависимости массового смещения (а) пика ацетона в относительных единицах — часть на миллион (ppm), разрешающей способности (б) и площади под пиком ацетона за 4000 стартов (в) при периодическом повторении названной процедуры.

В условиях нашего эксперимента в соответствии с изменением числа ионов в импульсе разрешающая способность изменялась с 20 000 до 16 000, а массовый сдвиг не превышал приблизительно 2 ppm. Более детальное рассмотрение показывает, что в некоторой степени разрешающая способность уменьшается за счет насыщения АЦП и детектора. При уменьшении напряжения на МКП, разрешающая способность в спектрах возрастает, но не восстанавливается полностью. В какой-то степени массовые смещения вызваны асимметрией пиков и насыщением сигнала.

Невзирая на то, что вклады обоих эффектов не разделены, в любом случае эксперименты дают верхнюю оценку эффектов объемного заряда на характеристики спектров многоотражательных приборов. При числе ионов в пакете до 10 000 смещения пика составляют менее 2 ppm, а нарушения разрешающей способности — на уровне 20 000.

ВЫВОДЫ

1. В приборе с ловушечным источником достигаются более 10 000–100 000 ионов на выстрел, и отчетливо наблюдаются эффекты объемного заряда в многопролетном масс-анализаторе. К таким эффектам относятся:

- насыщение интенсивности;
- уширение пиков;
- смещение параметров настройки;
- смещение пиков;
- стягивание пиков.

2. Точное определение числа ионов значительно осложнено потерями при вводе ионов в анализатор.

3. В источнике с ортогональным ускорением и с накоплением ионов в проводнике достигается интенсивность до 10 000 ионов на выстрел. Кулоновские эффекты слабо выражены и плохо различимы на фоне насыщения детектора ионов.

4. Учитывая, что эффекты возмущения линейны по числу ионов, ожидается, что при числе ионов на выстрел менее 1000 достижимы целевые параметры многоотражательных приборов — мас-

совая точность на уровне 1 ppm и разрешающая способность на уровне 100 000. При этом число ионов в секунду только на один пик достигнет 10^7 , что значительно превышает ионные потоки в современных приборах с высоким разрешением.

5. Реалистическое ограничение интенсивности ионных пакетов скорее накладывается возможностями детектора и системы регистрации. Для получения высокого динамического диапазона желательно сохранить счетный режим в АЦП, т. е. сигнал пакета ограничен динамическим диапазоном вертикальной шкалы. Сегодня 10–12 бит в сочетании с 1 нс разрешением представляются технологическим максимумом. Это ограничивает сигнал на уровне порядка 100 ионов на выстрел. В этом диапазоне не приходится опасаться кулоновских эффектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Явор М.И., Веренчиков А.Н. Планарный многоотражательный времяпролетный масс-анализатор, работающий без ограничения диапазона масс // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 24–37.
2. Веренчиков А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И., Гаврик М.А. Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор. I. Анализатор для параллельного tandemного спектрометра // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 1. С. 75–84.
3. Веренчиков А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И., Гаврик М.А. Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор. II. Режим высокого разрешения // ЖТФ. 2005. Т. 75, вып. 1. С. 84–88.
4. Kozlov B. et al. Space charge effects in multireflecting time-of-flight mass spectrometer // Proc. of 54th ASMS Conference on Mass Spectrometry, May 2006, Seattle, WA, USA. (www.asms.org).
5. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Козлов Б.Н. Ионно-оптические свойства импульсного источника ионов на основе линейной газонаполненной квадрупольной ловушки // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 4. С. 27–41.
6. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Щербаков А.П., Козлов Б.Н. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадрупольного // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.
7. Козлов Б.Н. и др. Многоотражательный времяпролетный масс-спектрометр с ионной ловушкой на входе // Этот выпуск. С. 40–48.
8. Хасин Ю.И. и др. Планарный времяпролетный многоотражательный масс-спектрометр с ор-

тогональным вводом из непрерывных источников ионов // Этот выпуск. С. 30–39.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 6.06.2006.

EXPERIMENTAL STUDIES OF SPACE CHARGE EFFECTS IN MULTIREFLECTING TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETERS

**B. N. Kozlov, Yu. I. Hasin, S. N. Kirillov, A. S. Trufanov,
M. A. Gavrik, A. N. Verentchikov**

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

In the multireflecting time-of-flight instrument with an ion trap source, the ion packet may contain up to 10^4 – 10^5 ions. There are experimentally observed effects of space charge including saturation of ion intensity, spread and shift of ion peaks. In the ion source with orthogonal ion acceleration and accumulation, the packets contain under 10^4 ions and space charge effects are barely distinguishable on the top of effects of detector saturation. Presently to obtain high mass accuracy in the 1 ppm range, the ion beam intensity should be under 10^6 – 10^7 ions per peak per second, being mostly limited by detector effects.