
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ.

ПРИБОРЫ

УДК 621.384.668.8: 537.534.7

© М. З. Мурадымов, С. Н. Кириллов, И. В. Курнин,
К. А. Беляев, С. В. Максимов, А. Д. Андреева, А. Н. Веренчиков

**ИЗМЕРЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИОННОГО ПУЧКА
НА ВЫХОДЕ ИЗ ГАЗОНАПОЛНЕННОГО КВАДРУПОЛЯ**

Экспериментально исследованы характеристики ионного пучка за газонаполненным радиочастотным ионным проводником. Эмиттанс пучка 1.5 мм-град при энергии ионов 35 эВ согласуется с представлениями о глубоком столкновительном охлаждении ионов до температуры газа. Показано, что ионы движутся вдоль проводника под действием объемного заряда. Это объясняет дополнительный разогрев продольного движения и согласуется с измеренной шириной распределения продольной энергии ионов порядка 0.4 эВ.

ВВЕДЕНИЕ

Многочисленные источники ионов оперируют при атмосферном давлении газа. К ним относятся источники типа электроспрей (ESI), фотоионизации и атмосферной химической ионизации при атмосферном давлении (APPI и APCI), ионизации в индуктивно связанной плазме (ICP) и лазерной десорбции при атмосферном давлении (APMALDI). Для проведения масс-спектрометрического анализа ионы из таких источников отбирают через систему дифференциальной откачки в вакуумную камеру масс-анализатора. Эффективность различных транспортных систем варьируется от 10^{-6} до 10^{-2} .

Введение газонаполненного радиочастотного (РЧ) проводника [1] значительно улучшило характеристики интерфейсов. РЧ-поле удерживает ионы в радиальном направлении, и в результате охлаждения газом ионы собираются на ось проводника. При этом фазовый объем ионного пучка существенно уменьшается, пучок эффективно проводится через транспортные апертуры, а также легче попадает в фазовое пространство масс-анализатора (аксептанс). Такое охлаждение работает при давлениях газа от единиц мТорр до нескольких Торр [2–4].

Газовое охлаждение ионных пучков сегодня применяется практически для всех масс-анализаторов, включая интересные нас время-пролетные масс-анализаторы. Для оптимальной стыковки квадрупольных проводников с масс-анализаторами важно знать характеристики ионных пучков. Такие характеристики необходимы, например, для расчета транспортной ионной оптики или для выбора аксептанса прибора. Характеристики ионного пучка за РЧ-проводниками были рассчитаны теоретически в [5]. Данная работа впервые представляет экспериментальные измерения энергетических и угловых распределений,

а также величины фазового пространства пучка за РЧ столкновительными квадрупольными. Экспериментально показано, что пучок распространяется в ионном проводнике под действием собственного объемного заряда.

СХЕМА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка изображена на рис. 1 и включает:

- источник ионов ESI/API (1);
- транспортный ионный интерфейс с дифференциальной откачкой (2);
- ступень охлаждения в транспортном квадрупольном РЧ-проводнике (3);
- линзовую систему с отклоняющими электродами (4);
- масс-спектрометр с ортогональным ускорителем (5);
- тестовые электрометры для измерения ионных токов на электродах системы.

Источник ионов переключается между режимами "Электроспрей" и "API" заменой распыляющего капилляра на иглу. В качестве тестовых образцов в методе "Электроспрей" используются водно-ацетонитрильный раствор пептида грамицидина С с концентрацией 10^{-5} М, а в методе "API" — насыщенные пары ацетона. Транспортная система сформирована 0.4 мм соплом с изогнутым 3 мм каналом и 1 мм скиммером. Пространство за соплом откачивается механическим форвакуумным насосом до давления 2 Торр, а за скиммером — турбомолекулярным насосом до давления 3 мТорр. Входные токи за скиммером достигают 500–700 пА для ионов ацетона и до 300 пА для ионов грамицидина.

Интересующая нас ступень газового охлаждения производится в транспортном РЧ квадрупольном

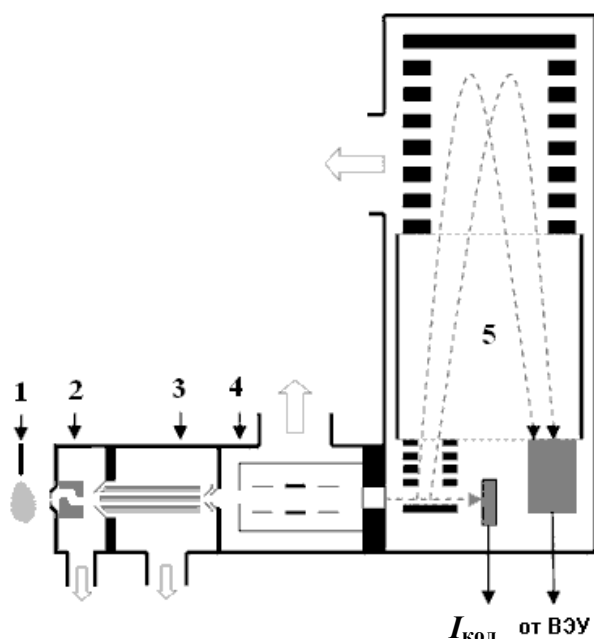


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

1 — источник ионов; 2 — транспортный ионный интерфейс с дифференциальной откачкой; 3 — транспортный квадрупольный РЧ-проводник; 4 — линзовая система; 5 — масс-спектрометр с ортогональным ускорителем; ВЭУ — вторичный электронный умножитель; $I_{\text{кол}}$ — ток электрометрического коллектора

проводнике сразу за скиммером. Квадруполь сформирован из 4 стальных цилиндров диаметром 6.35 мм (1/4"). Стержни объединены попарно для создания квадрупольного поля на оси. РЧ-напряжение имеет амплитуду от 100 до 1000 В и частоту от 2.5 до 4.5 МГц. Постоянная составляющая потенциала стержней U_{DC} приложена через 10 МОм резисторы. Это напряжение определяет среднюю энергию пучка на выходе квадруполя. Давление в камере квадруполя регулируется в диапазоне от 3 до 30 мТорр за счет газового нагнетателя. Из квадрупольного проводника ионы отбираются за 1 мм коническую диафрагму, снабженную коаксиальным коническим фокусирующим электродом. Типичные ионные токи, пропускаемые за выходную диафрагму, составляют 300–500 пА в API-море и 100 пА в случае использования ESI-источника.

За выходной диафрагмой ионный пучок формируется в одиночной ускоряющей линзе. Потенциальный электрод линзы сделан разрезным для отклонения пучка. В сочетании со щелью на входе ортогонального ускорителя такая система используется для измерения расходимости ионного пучка

и фазового объема пучка. В отдельных измерениях линза замещалась энергетическим анализатором, состоящим из полого цилиндрического коллекторного электрода с выходной щелью и стоящим за щелью вторым коллектором. К полюсу электроду прикладывался задерживающий потенциал для измерения энергетической отсечки.

Для изучения скорости распространения ионов в квадруполе производилась модуляция входного ионного потока. Обычно для полной трансмиссии между скиммером и квадруполем прикладывается тянущий потенциал в несколько (3–5) вольт. Ионный поток на входе может быть либо ослаблен, либо прерван за счет подачи запирающего импульса на скиммер. Как правило, 20–30 В хватает для полной блокировки ионного потока.

Массовый состав ионного пучка измерялся масс-спектрометром с ортогональным вводом ионов. Ионный пучок вводится при энергии 30 эВ. Прохождение ортогонального ускорителя контролируется электрометрическим коллектором на выходе. С частотой 10 кГц ионы выбрасываются из ускорителя в анализатор с ионным зеркалом. Длина ионной траектории составляет 1.3 м, ускоряющее напряжение — 5 кВ. На выходе анализатора ионные пакеты регистрируются вторичным электронным умножителем (ВЭУ). Сигнал записывается на скоростном АЦП с усреднением.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ЗА КВАДРУПОЛЕМ

Метод энергетического анализа с полым электродом обоснован в модельных расчетах с помощью программы SIMION 7.0. Энергетический анализатор (рис. 2) состоит из цилиндрического коллектора с дном и щелью на дне, за которой расположен плоский коллектор. При измерении энергораспределения ионов цилиндр и коллектор подсоединялись к электрометру. На рисунке показаны траектории ионов с энергией 5.0 эВ при 2 различных потенциалах U на щели и коллекторе. При достаточно низком потенциале $U = 4.94$ В (а) все ионы, попадающие в полный угол расходимости 30° , достигают коллектора, а при повышении напряжения до $U = 5.04$ В все ионы отражаются и не достигают коллектора (б). Разрешение системы по энергии составляет 0.1 эВ, или 2 %, при широком 30° угловом аксептансе анализатора.

На рис. 3 представлены первые энергетические распределения ионного пучка за квадруполем. В данном эксперименте использовались ионы ацетона, а давление газа в квадруполе составляло 5 мТорр. Использовались следующие значения напряжений: постоянная составляющая напряжений на квадруполе $U_{\text{DC}} = 5$ и 10 В для двух измерений соответственно; напряжение на выходной

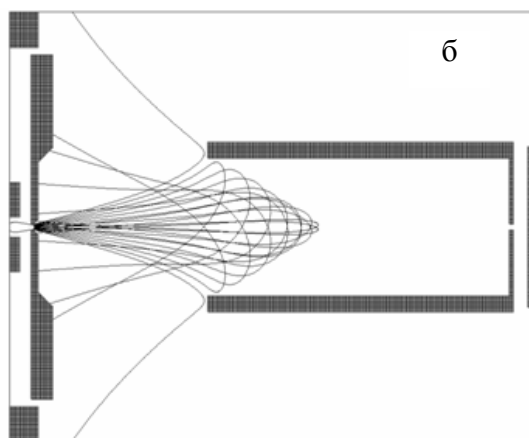
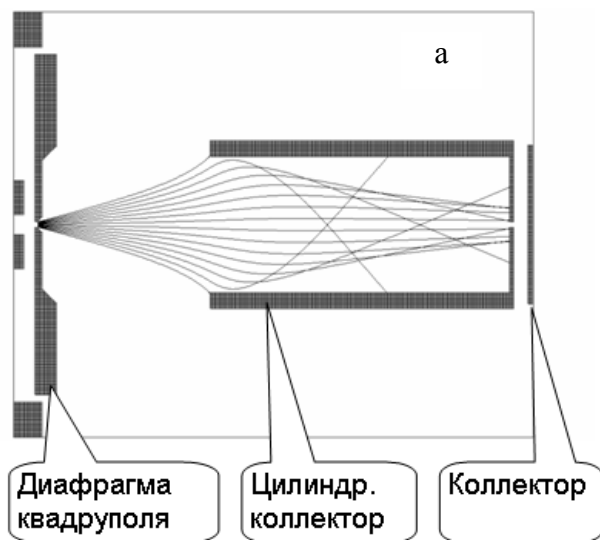


Рис. 2. Принцип работы энергоанализатора с полным цилиндрическим электродом.
а — $U = 4.94$ В; б — $U = 5.04$ В

апертуре квадруполя на 3 В ниже по сравнению с U_{DC} . Как и ожидалось, средняя энергия ионов меняется вместе с U_{DC} и близка к U_{DC} . Разброс по энергии (FWHM) оказался 0.37 эВ, что несколько выше, чем расчетная ширина аппаратной функции энергоанализатора. Данные измерения подтверждают, что:

А) происходит охлаждение ионов как минимум до энергий, меньших 0.37 эВ;

Б) точность измерения энергии лучше, чем 0.37 эВ;

В) энергия ионов задается U_{DC} квадруполя.

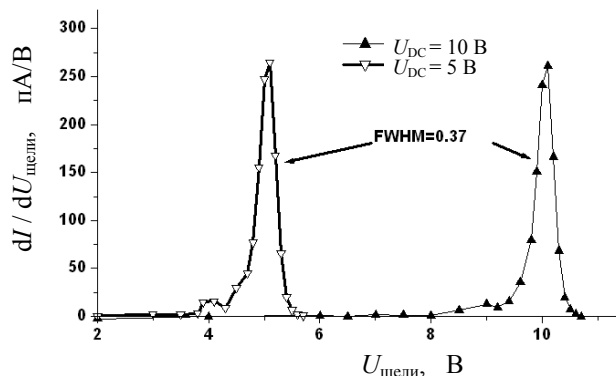


Рис. 3. Измеренные распределения ионов по энергии за квадруполем при давлении газа в квадруполе 5 мТорр

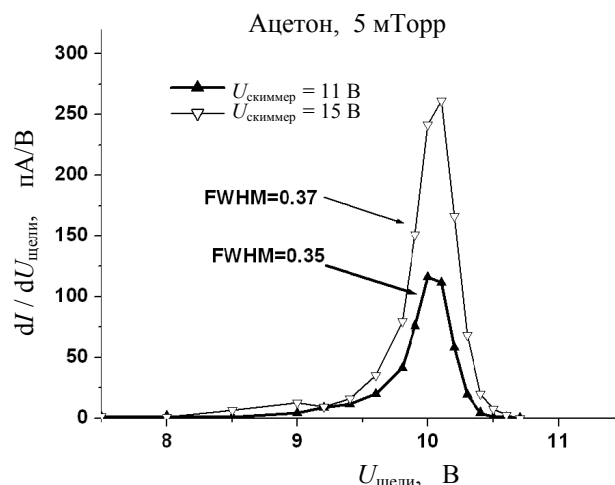


Рис. 4. Зависимости скорости изменения ионного тока от напряжения скиммера ($U_{\text{скиммер}}$)

Рассмотрим факторы, влияющих на значение средней энергии ионов и разброс по энергии.

Как показано на рис. 4, энергия ионов практически не зависит напряжения скиммера, т. е., пролетая через квадруполь, ионы охлаждаются кинетически и "забывают" об энергии инжекции уже при давлении 5 мТорр и длине квадруполя 10 см, как и предсказывалось в расчетах [5].

При более высоком давлении газа проявляется эффект ионного рассеяния на газе при вытягивании ионов из квадруполя. Как видно на рис. 5, а, при давлении газа в квадруполе 25 мТорр появляется хвост низких энергий, а разброс по энергии примерно пропорционален напряженности экстрагирующего поля. С уменьшением потенциала

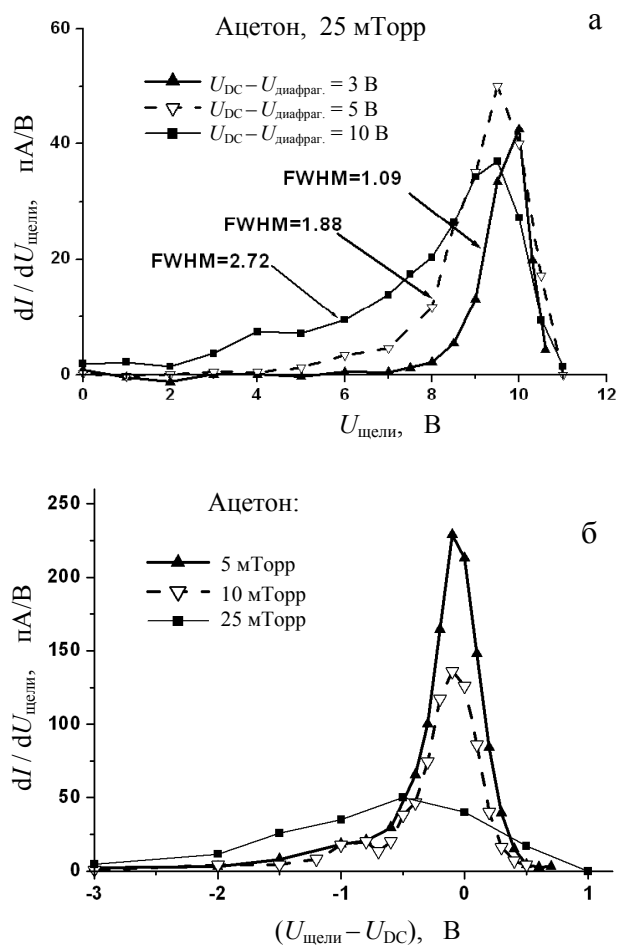


Рис. 5. Эффект рассеяния ионов на выходе из квадруполя

экстрагирующего электрода энергетический разброс возрастает. Рассеяние также подтверждается и данными на рис. 5, б, где представлены энергораспределения для различных давлений газа. Энергетическое распределение ионов уширяется при переходе от 10 к 25 мТорр.

Кривые на рис. 5, б показывают, что изменение давления газа с 5 до 10 мТорр не изменяет ни положения центра распределения ионов по энергии, ни ширины распределения. Это означает, что при снижении давления газа до значения менее 10 мТорр, рассеяние уже не является заметным фактором. Поскольку ни аппаратная функция энергоанализатора, ни рассеяние на газе не объясняют уширение энергораспределения, то нужно искать другую причину. Вероятно, дополнительный энергетический разброс (более термического) создается либо за счет дисбаланса РЧ-поля, либо за счет объемного заряда ионного пучка в квадруполе.

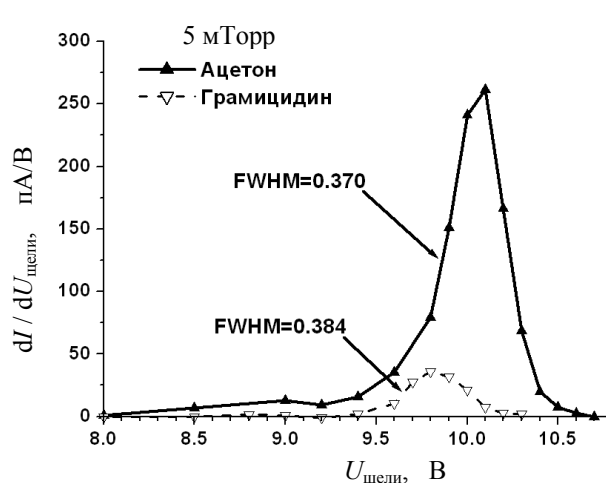


Рис. 6. Энергораспределения ионов ацетона и грамицидина за квадруполем при давлении 5 мТорр. Параметры: $U_{\text{сопла}} = 52$ В, $U_{\text{сжимера}} = 15$ В, $U_{\text{DC}} = 10$ В, $U_{\text{диафраг.}} = 7$ В

Представляется важным проверить, насколько применимы сделанные выводы к более тяжелым ионам. График, приведенный на рис. 6, позволяет сравнить энергораспределения ионов ацетона (59 а.е.) и грамицидина С (1140 а.е.) при давлении 5 мТорр. Видно, что ионы грамицидина, обладающие большим сечением рассеяния, имеют несколько меньшую энергию, вероятно, из-за большего влияния рассеивающих столкновений.

Итак, экспериментальные энергетические распределения оказались достаточно близки к расчетным. Удастся получить распределения уже, чем 0.4 эВ. Подтверждаются эффекты рассеяния на выходе из квадруполя, которые являются определяющими при большом потенциале экстрагирующего поля и при давлении более 5–10 мТорр и сильнее проявляются для более тяжелых ионов. Наблюдаемое энергетическое распределение шире термического и шире аппаратной функции анализатора. Вероятно, дополнительный энергетический разброс возникает за счет дисбаланса фаз РЧ-напряжения или за счет поля объемного заряда самого ионного пучка.

ИЗМЕРЕНИЯ ЭМИТТАНСА ПУЧКА

Эмиттанс пучка измерялся на той же установке, изображенной на рис. 1. Полый электрод заменен на одиночную линзу. Ионный пучок формируется в квадрульном проводнике и далее пропускается через линзовую систему с отклонением. Токи и масс-спектрометрические сигналы измеряются за 2 мм щелью ортогонального ускорителя.

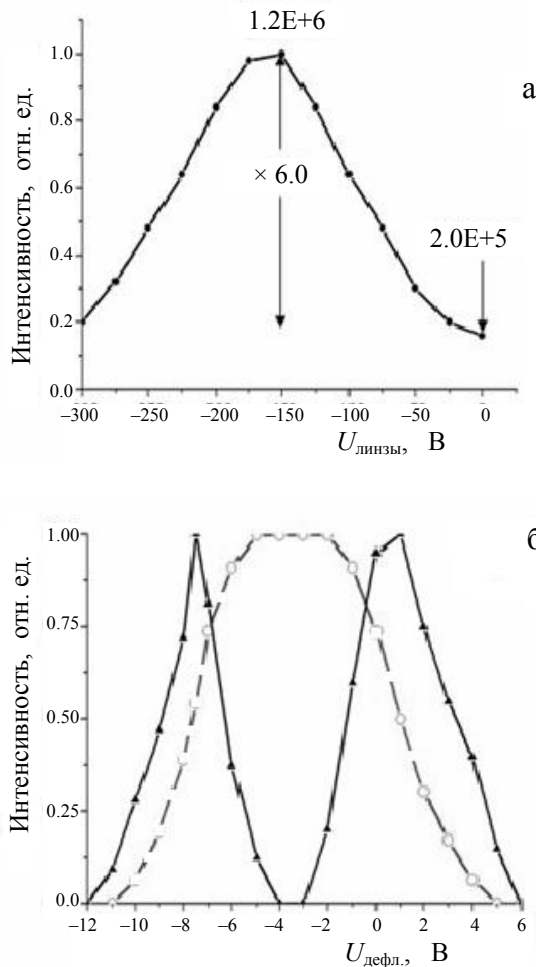


Рис. 7. Зависимость сигнала ионов грамицидина на коллекторе МС от напряжения: а — на линзе $U_{\text{линзы}}$ (фокусировка); б — сканирования по щели $U_{\text{дефл.}}$ (—○— профиль сканирования, —▲— дифференцированный профиль)

Эксперимент проводился с ионами грамицидина при давлении в квадруполье 25 мТорр и энергии ионного пучка 35 эВ. Максимальная фокусировка пучка в одиночной линзе достигается при отрицательном напряжении на линзе -150 В (рис. 7, а). При этом сигнал ионов грамицидина возрастает в $G = 6$ раз по сравнению со свободно расходящимся пучком. Поддерживая пучок сфокусированным (-150 В на линзе) пучок отклоняют и сканируют пучком по щели. Профиль сканирования показан на рис. 7, б.

Профиль сканирования имеет полную ширину на полувысоте $\text{FWHM} = 8$ В. Дифференциальная кривая сигнала (рис. 7, б) имеет ширину на полувысоте, равную $\text{FWHM} = 3$ В. Таким образом, ширина пучка составляет $3/8$ от щели шириной

2 мм, т. е. 0.75 мм. Поскольку линза расположена посередине между выходной апертурой и приемной щелью, то максимальная фокусировка соответствует изображению 1:1 источника на щель. Таким образом, ширина пучка сразу за выходной апертурой равна 0.75 мм и близка к размеру выходной апертуры квадрупольа. Это означает, что даже 1 мм апертура недостаточно велика для того, чтобы избежать ионных потерь. Независимые измерения ионного тока показывают, что по крайней мере 20 % ионов теряются на выходной апертуре. Эта независимая проверка показывает корректность метода измерения размера пучка.

Угловая расходимость пучка рассчитывается, зная фактор фокусировки G и телесный угол щели φ . При расстоянии от апертуры квадрупольа до щели 300 мм и размере щели 2×5 мм телесный угол щели равен $\varphi = 2.5/(150 \cdot 150)$ ср. Фактор фокусировки $G = 6.0$, и поэтому телесный угол свободно расходящегося пучка можно оценить как $6 \cdot 2.5/(150 \cdot 150)$ ср, т. е. угол равен 40 мрад, или 2° , при энергии ионов 35 эВ. Учитывая предыдущие измерения размера пучка получим, что эмиттанс пучка ионов грамицидина с энергией 35 эВ равен $0.75 \text{ мм} \times 2 \text{ град}$. Экспериментальный фазовый объем согласуется с теоретическим [5].

ВРЕМЯ ТРАНСМИССИИ ИОНОВ ЧЕРЕЗ КВАДРУПОЛЬНЫЙ ПРОВОДНИК

Интригующим оставался вопрос о силе, движущей ионы вдоль ионного проводника. Сам квадрупольный проводник не создает осевых полей и транспортировка ионов сквозь проводник может быть индуцирована либо начальным импульсом ионов, либо газовыми потоками, либо собственным объемным зарядом пучка. Ионы заперты со всех сторон, кроме выхода, и продолжают поступать из ионного источника. Первоначальный импульс не может быть основной причиной, т. к. проводник работает и при высоких давлениях до 1 Торр, где заведомо происходит релаксация начальной энергии. Газовые потоки легко исключить, экспериментируя с экранами и откачкой. Для того чтобы поверить единственно оставшемуся предположению, мы провели серию измерений скорости свободного распространения ионов в квадрупольном РЧ-проводнике.

Блок-схема измерений представлена на рис. 8. Установка включает: источник ионов АРІ или электроспрей; газодинамический интерфейс; квадруполь с длиной стержней 10 см; радиочастотный генератор до 1 кВ и 4 МГц; 200 В импульсный генератор для питания скиммера; вторичный электронный умножитель ЕТР и усредняющий цифровой осциллограф.

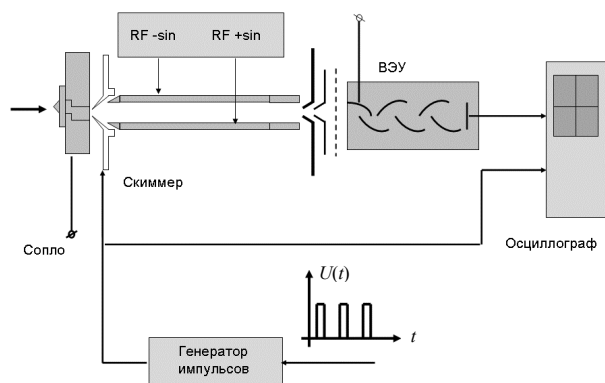


Рис. 8. Блок-схема установки для измерения скорости свободного распространения ионов в квадрупольном проводнике

Величины ионных токов на различных стадиях прохождения системы

Место измерений	Источник	
	API, ацетон	ESI, пептиды
Сопло	1 мкА	100 нА
За соплом	2000 пА	400 пА
За скиммером	1000 пА	200 пА
За квадруполем	600 пА	150 пА
На ВЭУ	450 пА	100 пА

Ионный поток модулируется импульсами на входном скиммере. Например, для того чтобы полностью закрыть ионный ток, проходящий через скиммер, напряжение должно достигать величины -20 В относительно постоянного напряжения на стержнях квадруполь. Давление газа в квадруполе варьировалось посредством изменения скорости вращения турбомолекулярного насоса, откачивающего вакуумную камеру квадруполь. Для точных временных измерений масс-анализатор замен на вторичный электронный умножитель ЕТР в прямом пролете. Сигнал с умножителя поступает на усредняющий осциллограф. Коэффициент усиления детектора настраивался таким образом, чтобы избежать насыщения сигнала, что требовало частых контрольных измерений на малом усилении и сравнений форм сигнала. Типичные величины ионных токов (ацетон — источник API, пептиды — ESI) на различных стадиях прохождения системы приведены в таблице.

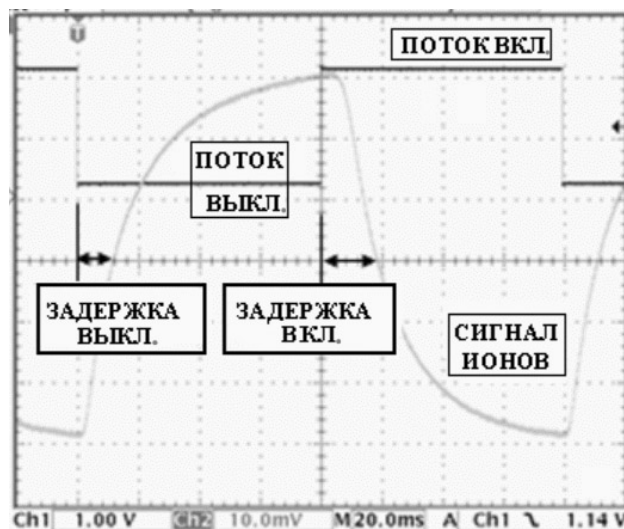


Рис. 9. Экран 2-канального осциллографа с изображениями управляющих потоком импульсов и сигнала ионов

Типичный сигнал ВЭУ, полученный при модуляции ионного пучка, представлен на рис. 9. Заметим, что сигнал с умножителя отрицательный. Сигнал пересекает нулевую ось с задержкой "ЗАДЕРЖКА ВКЛ." после включения ионного потока и с задержкой "ЗАДЕРЖКА ВЫКЛ." после его выключения.

Результаты экспериментов по прохождению ионного пучка в квадруполе представлены рис. 10. График (рис. 10, а) показывает, как обе задержки зависят от ионного тока, а график (рис. 10, б) — от давления газа. Полученные экспериментальные данные по свободному прохождению ионного пучка в квадруполе показывают следующее.

1. Задержка между импульсом запуска ионов и сигналом умножителя ("ЗАДЕРЖКА ВКЛ.") действительно характеризует время пролета ионов через квадруполь, поскольку никакие другие частицы не могут дать сигнал на детекторе и, кроме того, сигнал исчезает при низком РЧ-напряжении. В отличие от этого, выключение потока ("ЗАДЕРЖКА ВЫКЛ.") по крайней мере вдвое быстрее и, по-видимому, является чем-то сходным с сигналом возмущения, передаваемым по ионному каналу.

2. Задержка сигнала после включения потока пропорциональна давлению газа, что также свидетельствует о транспортировке ионов. (рис. 10, б).

3. Задержка сигнала после выключения потока ("ЗАДЕРЖКА ВЫКЛ.") сильно зависит от величины ионного тока, что подтверждает гипотезу о том, что прохождение пучка обусловлено образованием пространственного заряда. (рис. 10, а).

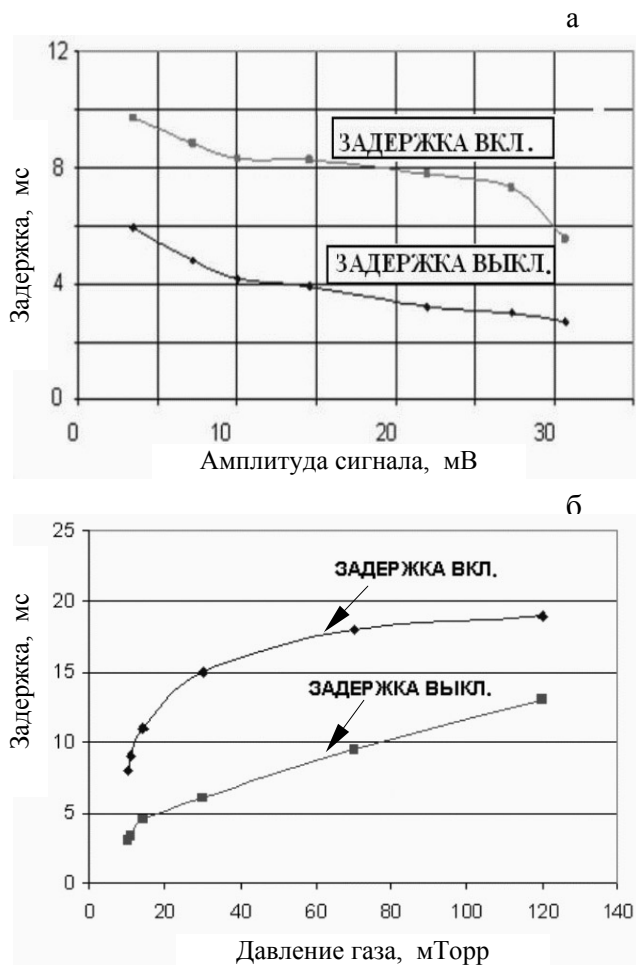


Рис. 10. Свободное прохождение ионного пучка внутри квадруполя

4. Задержка после прекращения потока ("ЗАДЕРЖКА ВЫКЛ.") главным образом зависит от интенсивности проходящего пучка, а не от интенсивности модуляции, т. е. скорость волны остается постоянной и определяется наполненностью квадрупольного проводника.

5. В режиме свободного перемещения ионов, наиболее соответствующем ESI, ионный ток равен 200 пА при давлении 5–10 мТорр, а время прохождения равно 10 мс. Это соответствует скорости свободного движения ионов около 10 м/с (10 см за 10 мс). Считая подвижность ионов $K = 10 \text{ м}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, получим среднюю напряженность поля объемного заряда $E = 1 \text{ В/м}$. Ток 200 пА и 10 мс время пребывания ионов позволяют сосчитать полный заряд и число ионов, содержащееся в квадруполе, как $Q = 2 \text{ пКл}$, или $N = 1.5 \cdot 10^7$ ионов.

ВЫВОДЫ

Экспериментально измеренные характеристики ионных пучков за столкновительным квадруполем оказались достаточно близкими к расчетным [5]. Продольные энергораспределения составляют долю электрон-вольта, а эмиттанс пучка составляет порядка 1.5 мм·град при энергии 35 эВ. Малый эмиттанс соответствует комнатной температуре поперечного движения ионов и свидетельствует о полной релаксации поперечного движения ионов. Данные позволяют целенаправленно оптимизировать ионно-оптическую систему по согласованию квадруполя с аксептансом масс-анализаторов.

1. Подтверждено, что продольное движение ионов возбуждается собственным объемным зарядом ионного потока. В отсутствие ионного потока объемный заряд возбуждает самосогласованное ионное течение, скорость которого зависит от величины полного тока и давления газа. При характерных условиях в проводнике скорость распространения составляет 10 м/с а напряженность поля порядка 1 В/м. В присутствии ионного потока возмущения распространяются, как волны.

2. Кажущееся противоречие между полной термализацией поперечного и разогревом продольного движения разрешается при моделировании. Высокая скорость охлаждения позволяет постоянно релаксировать поперечное движение, несмотря на умеренную передачу возбуждения между двумя типами движения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Douglas D.J., French J.B. Mass spectrometer and method and improved ion transmission. Патент US 4964746. 1989.
2. Krutchinsky A.N., Chernushevich I.V., Spicer V.L., Ens W., Standing K.G. // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1998. V. 9. P. 569–579.
3. Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G. A collisional focusing ion guide for coupling an atmospheric pressure ion source to a mass spectrometer // Nucl. Instrum. and Methods in Physics Research B. 1997. V. 124. P. 112–119.
4. Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Хасин Ю.И. Простая качественная модель времяпролетного масс-спектрометра // Научное приборостроение. 2002. Т. 12, № 4. С. 63–69.
5. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Щербаков А.П., Козлов Б.Н. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадруполя // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 31.05.2006.

ION BEAM CHARACTERISTICS AT THE EXIT OF THE GAS FILLED QUADRUPOLE

**M. Z. Muradymov, S. N. Kirillov, I. V. Kurnin, K. A. Beliaev,
S. V. Maximov, A. D. Andreeva, A. N. Verentchikov**

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper presents experimental measurements of ion beam characteristics past the radiofrequency ion guide with collisional dampening. The measured emittance of 1.5 mm·deg at 35 eV ion energy matches theoretical expectations of ion dampening down to the thermal energy of surrounding gas. Experimental evidences are presented that space charge is the predominant force factor driving ions along the ion guide. This explains additional heating of ion axial motion and matches the observed width of axial energy distribution around 0.4 eV.