

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ. ПРИБОРЫ

УДК 621.384.668.8: 537.534.1/. 8

© А. Д. Андреева, М. З. Мурадымов, И. В. Курнин, Л. Н. Галль

ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ФОКУСИРОВКА ИОНОВ В ГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ИНТЕРФЕЙСАХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

На движение ионов в газодинамических интерфейсах масс-спектрометров влияет как поле газового течения, так и электрическое поле, создаваемое электродами интерфейса. В работе предложена схема оптимизации системы интерфейса "сопло—скиммер" на основании анализа особенностей фокусировки ионов в газе в электрическом поле. Оптимизация состоит во введении диафрагмы перед скиммером. На основе ряда экспериментов сделаны оценки трансмиссии и эффективности электростатической фокусировки такой системы и выявлены некоторые особенности ее работы из-за наличия газовой струи в интерфейсе.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, в масс-спектрометрии с ионизацией при повышенном давлении, близком к атмосферному, не существует источника ионов в его классическом понимании. Для согласования области ионизации с вакуумной частью масс-спектрометра используется специальное газодинамическое устройство — интерфейс. Основные функции интерфейса — способствовать дифференциальной откачке вакуумной системы масс-спектрометра и формировать ионный пучок для его дальнейшей транспортировки к масс-анализатору.

Традиционно начиная с газодинамической системы Канторовица—Грея [1] интерфейс источника ионов представляет собой систему из соосно расположенных сопла и одного или двух скиммеров. Разработка таких систем сопровождалась их расчетами и оптимизацией начиная с первых приборов с источником ионов типа ЭРИ АД [1, 2] и продолжается в настоящее время [3], причем для улучшения формирования ионного пучка на область газодинамического течения накладывалось внешнее электрическое поле. Электродной системой этого поля служили, как правило, сопло и скиммер газодинамической системы.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Обычно в газодинамических системах давление газа-носителя имеет величину порядка 1 Торр. При таких давлениях возможен расчет потоков ионов в приближении сплошной среды. В этом приближении для расчета плотности потока ионов в газе-носителе и электрическом поле можно использовать формулу

$$\mathbf{j} = \mathbf{v}_d n + D \nabla n, \quad (1)$$

где n — концентрация заряженных частиц в газе, м^{-3} ; D — коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Поскольку время нахождения иона в области интерфейса невелико, то и влияние диффузионного члена незначительно. Тогда вектор дрейфовой скорости иона в интерфейсе $\mathbf{v}_d$ складывается из вектора скорости газа $\mathbf{u}$ и скорости $K\mathbf{E}$, направленной по силовым линиям электрического поля:

$$\mathbf{v}_d = \mathbf{u} + K\mathbf{E}, \quad (2)$$

где $\mathbf{u}$ — скорость газового потока, $\text{м}/\text{с}$; K — подвижность иона в газе, $\text{В}\cdot\text{с}/\text{м}^2$; $\mathbf{E}$ — напряженность электрического поля, $\text{В}/\text{м}$.

Таким образом, можно говорить о двух главных составляющих работы интерфейса: электрической и газодинамической. При формировании ионного пучка в интерфейсе удобно использовать электрическую составляющую, т. е. формировать соответствующее электрическое поле с помощью электродов интерфейса, учитывая при этом и газодинамические факторы. Влиять на ионный пучок только с помощью построения соответствующей газодинамической системы обычно гораздо сложнее.

Проанализируем возможности повышения трансмиссии интерфейса традиционного типа с помощью электростатической фокусировки ионов,двигающихся в газе. В отличие от движения в вакууме в простейшем случае движения в электростатическом поле в равновесном газе ионы будут двигаться по силовым линиям электрического поля, хотя и с некоторым диффузионным размытием. При этом очевидно, что для осуществления фокусировки ионов концентрация силовых линий электрического поля должна увеличиваться к их точке фокуса, т. е. в пространстве фокусировки должен быть создан градиент напряженности электрического поля. Тогда ионы будут собираться

(фокусироваться) по мере возрастания напряженности, а точка фокуса будет находиться в точке максимума напряженности. Для интерфейсной системы "сопло—скиммер" собирание ионного пучка будет проходить в окрестности носика скиммера. Однако максимум напряженности поля находится на кромке отверстия скиммера. Таким образом, точка фокуса в такой системе находится не у центра отверстия, а на его границе (см. рис. 1, а). Увеличение напряжения между соплом и скиммером только усиливает напряженность поля на кромке отверстия скиммера. Введение в такую систему диафрагмы перед скиммером позволяет в определенном диапазоне потенциалов на ней по-

лучить повышенную концентрацию силовых линий в центре отверстия диафрагмы, т. е. перед отверстием скиммера (см. рис. 1, б). Из сравнения рисунков можно видеть, что такая система электродов будет обладать лучшей трансмиссией по сравнению с системой "сопло—скиммер" за счет фокусировки электростатическим полем системы с диафрагмой.

Для выявления эффекта фокусировки ионов в газе электростатическим полем системы с диафрагмой проведено моделирование в пакете SIMION. Моделирование столкновений ионов с молекулами газа (воздуха) велось по методу Монте-Карло (метод пробной частицы в среде).

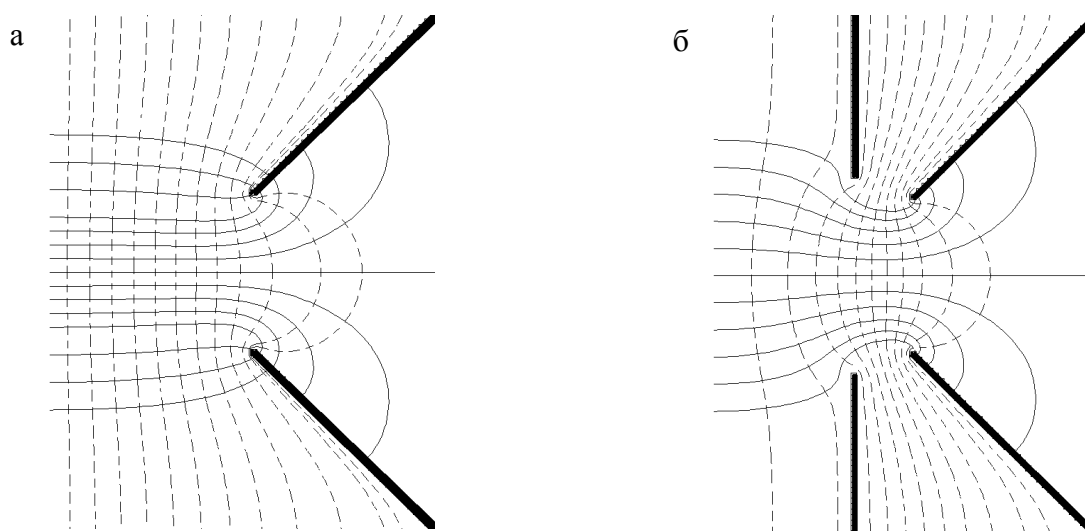


Рис. 1. Силовые линии и линии постоянного потенциала для двух систем электродов: а — без диафрагмы, б — с диафрагмой. Эквипотенциальные линии обозначены пунктиром, силовые линии электрического поля — сплошные линии

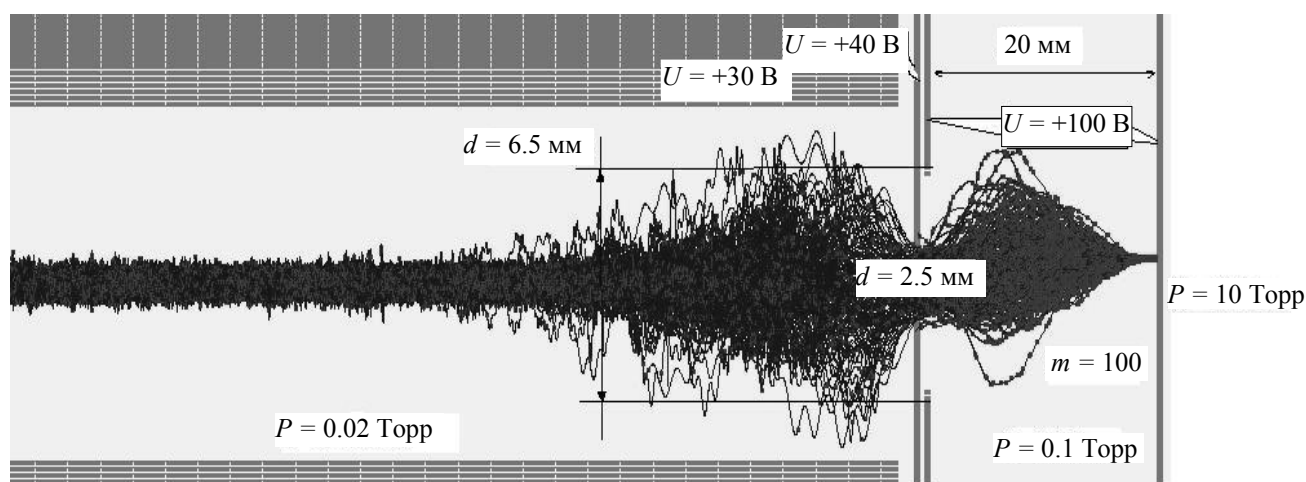


Рис. 2. Схема интерфейса и квадруполя с типичными расчетными параметрами

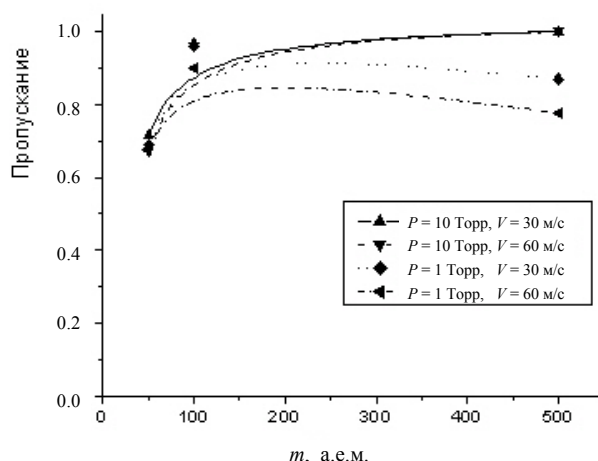


Рис. 3. Зависимость эффективности захвата ионов электростатическим полем входного скиммера от их массы при различных значениях скорости струи и начального давления

Рассматривалась транспортировка ионов через интерфейс в газонаполненный квадруполь, причем скиммер в расчетной схеме моделировался как плоская диафрагма. Схема характерных ионных траекторий и соответствующие параметры представлены на рис. 2. Для оценки эффективности фокусировки ионов использовалась упрощенная модель газовой струи. А именно, газовая струя представлялась в виде потока расходящегося в телесный угол 100° из центра сопла. Скорость потока принималась равной 60 либо 30 м/с. Давление в струе спадало квадратично от $P = 10$ Торр (или 1 Торр) в плоскости выходного среза сопла до давления $P = 0.1$ Торр в области электростатической фокусировки ионного пучка (у диафрагмы). Диаметр сопла составлял 1 мм, и в различных вариантах расчета оно смещалось относительно оси конструкции.

Таким образом, ионы, вовлеченные газовой струей, разлетались вместе с ней на выходе из сопла. Однако уменьшение давления вдоль траекторий разлета, а соответственно и частоты направленных столкновений приводит к захвату ионов электростатическим полем. На рис. 3 показана зависимость эффективности захвата ионов электростатическим полем от их массы. В качестве параметров в данном случае выступают начальное давление и скорость струи. Наибольшее различие в эффективности захвата ионов наблюдается при малых давлениях, причем чем больше скорость газовой струи, тем хуже захват. Такое поведение можно объяснить тем, что при низком давлении длина свободного пробега больше и ионы успевают сильнее рассеяться при одинаковых значениях скорости газовой струи.

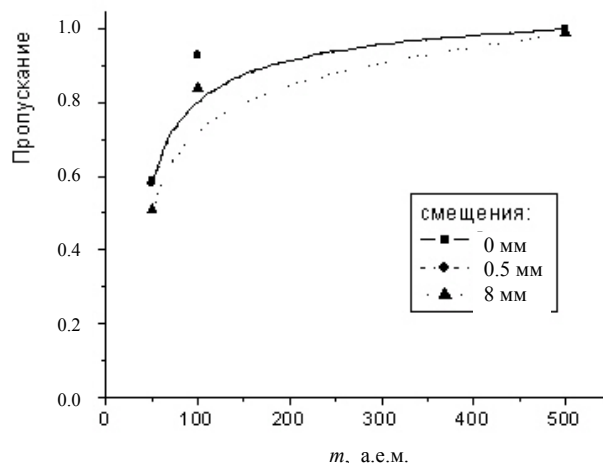


Рис. 4. Зависимость эффективности захвата ионов электростатическим полем входного скиммера от их массы при различных значениях смещения ионного пучка относительно оси конструкции

На рис. 4 представлена зависимость эффективности захвата ионов электростатическим полем от их массы при различных значениях смещения ионного пучка относительно оси конструкции. Видно, что смещение вследствие рассеяния существенно для пропускания ионов малых масс. Ионы больших масс из-за инерции достигают пространственной области, где захват полем наиболее эффективен.

Таким образом, расчеты показывают, что для большого диапазона масс ионов при значительном варьировании давления в струе на срезе сопла, а также при изменении положения сопла относительно оси системы пропускание (трансмиссия) предложенной системы электродов интерфейса довольно велико и составляет не менее 50 % от общего тока.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование работы такого "усиленного" интерфейса с точки зрения оценки влияния электрического и газодинамического факторов на его транспортирующие свойства.

Экспериментальная установка изображена на рис. 5. Она включает в себя:

- острое-ионизатор с ионизацией паров ацетона в коронном разряде;
- транспортирующий интерфейс, состоящий из сопла с искривленным каналом диаметром 3 мм с потенциалом U_{NOZZ} , плоской диафрагмы с отверстием 3 мм и толщиной 0.5 мм и скиммера с отверстием 1 мм;

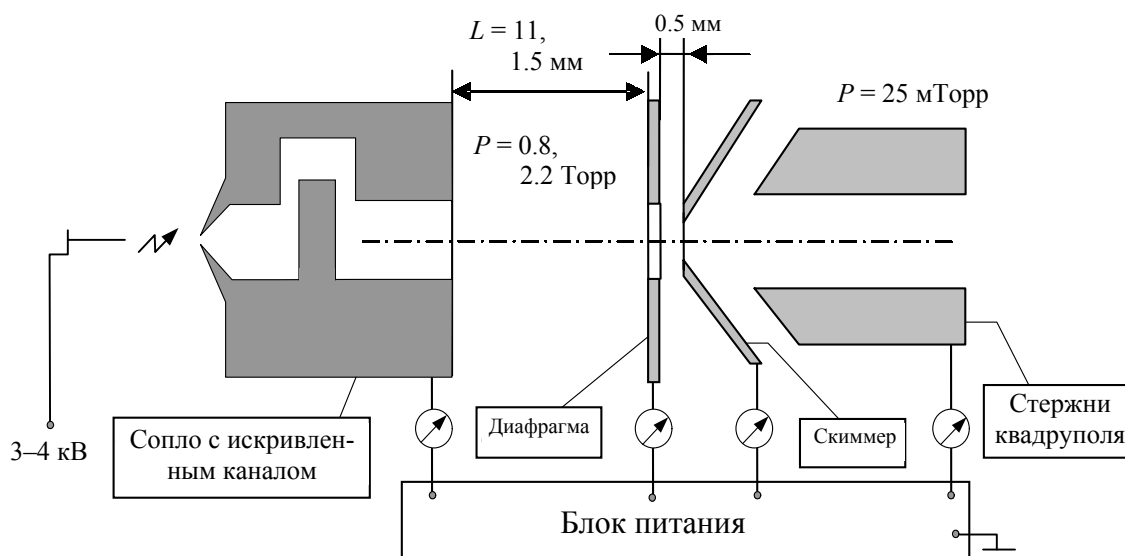


Рис. 5. Схема эксперимента

- квадрупольную линзу, служащую детектором ионов, попавших за скиммер;
- тестовые электрометры для измерения ионных токов на электродах системы.

При изменении параметров интерфейса электрометрами регистрировались токи на диафрагму, на скиммер и за скиммер (на стержни квадруполя). Весь ионный ток, попадающий за скиммер, собирался на стержнях квадруполя при подаче разницы потенциалов между скиммером и стержнями 30 В.

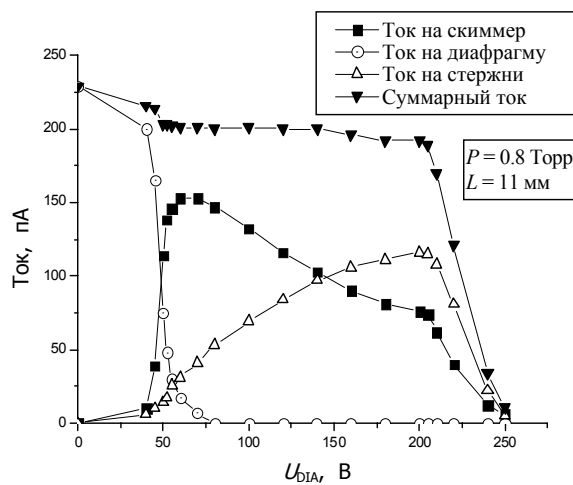
Все измерения проводились при одной и той же величине тока коронного разряда в источнике, равной 0,7 мкА. Давление в камере квадруполя поддерживалось на уровне 25 мТорр. В процессе измерений варьировались следующие параметры интерфейса:

- давление в камере интерфейса (изменялось путем использования сопел различного диаметра);
- расстояние L от выходного среза канала сопла до диафрагмы (изменялось использованием насадок на канал сопла);
- потенциалы сопла (U_{NOZZ}) и диафрагмы (U_{DIA}) при постоянных потенциалах скиммера (U_{SKIM}) и стержней квадруполя (U_{RODS}).

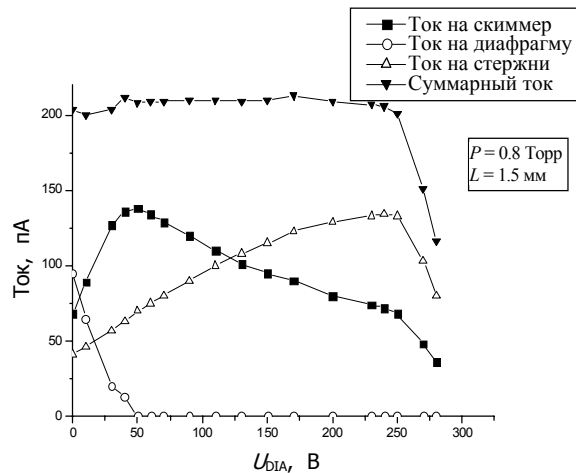
Эксперимент проводился с целью исследования зависимости трансмиссии интерфейса от конфигурации электродов и потенциалов на них, а также от давления. Для этого при изменении тех или иных параметров интерфейса оценивались потери ионного тока на электродах интерфейса. Также оценивалась эффективность фокусировки при изменении давления, т. к. эффективная фокусировка при повышенном напуске газа в систему позволяла бы увеличить трансмиссию интерфейса.

Нами были получены два типа вольт-амперных характеристик (ВАХ) для разных давлений и расстояний от выхода канала сопла до диафрагмы. В первом случае потенциал сопла U_{NOZZ} равнялся +200 В, скиммера $U_{\text{SKIM}} = +50$ В, стержней $U_{\text{RODS}} = +20$ В, а потенциал диафрагмы U_{DIA} изменялся от 0 до +250 В. Во втором случае изменялись одновременно потенциалы сопла и диафрагмы. При этом U_{SKIM} и U_{RODS} оставались такими же, как и в первом случае, а между соплом и диафрагмой поддерживалось небольшое тянущее напряжение 5 В. Результаты измерений представлены на рис. 6, 7.

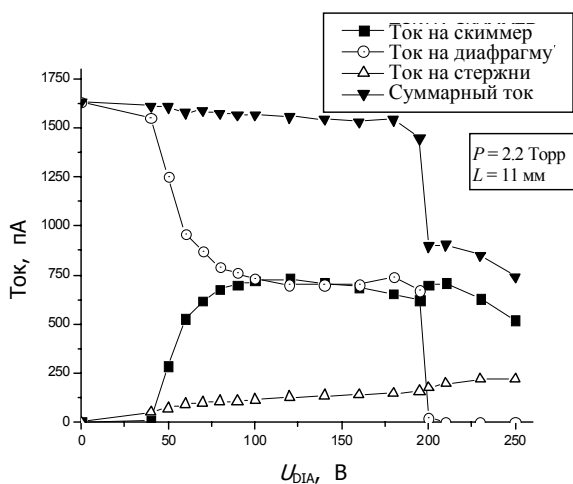
Из рисунков видно, что суммарный ток, равный сумме тока на диафрагму, скиммер и стержни, остается постоянным до момента запирания выходного тока потенциалом диафрагмы. Также наблюдается выраженный эффект электростатической фокусировки с помощью диафрагмы. Так, мы видим (рис. 6) резкое падение тока на диафрагму при значениях U_{DIA} более 50 В, т. е. больше потенциала скиммера. Таким образом, есть эффект собирания ионного тока на скиммер при $U_{\text{DIA}} > U_{\text{SKIM}}$. При дальнейшем увеличении U_{DIA} ток на скиммер плавно падает по мере увеличения тока на стержни. При потенциале $U_{\text{DIA}} \geq U_{\text{NOZZ}}$ на всех ВАХ видно, что ионы полностью отражаются от диафрагмы. Однако ток на стержни продолжает расти с ростом U_{DIA} до тех пор, пока не произойдет полного запирания тока. Эффект полного запираения ионного тока хорошо прослеживается на ВАХ, снятых при более низком форвакуумном давлении (рис. 6, а, б). Зависимость поведения ионного пучка от давления обсуждается ниже.



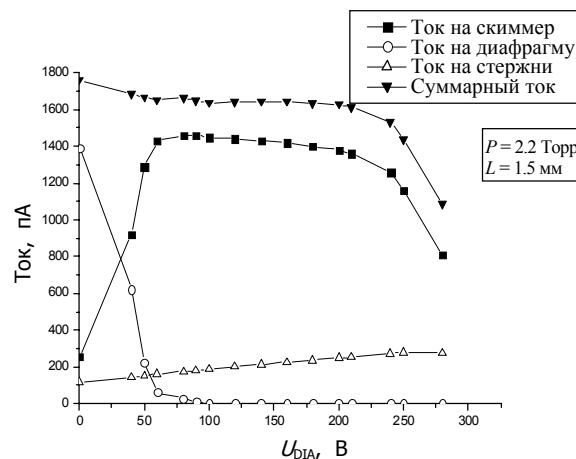
а



б



в



г

Рис. 6. Зависимости токов на диафрагму, скиммер, стержни, а также суммарного тока от потенциала диафрагмы U_{DIA}

Из зависимостей рис. 7 можно видеть, что ток, проходящий за скиммер (на стержни), возрастает с увеличением напряжения между соплом и скиммером. Этот эффект является результатом увеличения напряженности электростатического поля за диафрагмой при слабом поле перед ней. Такое поведение ионного пучка, хотя и напоминает фокусировку одиночной диафрагмой в ионной оптике, когда при увеличении напряженности поля за диафрагмой ее собирающая сила растет [4], однако объясняется причинами, перечисленными выше. В системе с диафрагмой силовые линии сгущаются к оси, и точка фокусировки, т. е. точка

максимума напряженности, находится на оси между диафрагмой и скиммером.

Из рис. 6, 7 также видно, что ВАХ имеют выраженную зависимость как от давления, так и от расстояния L от выходного среза канала до диафрагмы. Этот эффект, по-видимому, объясняется наличием хорошо сформированной газовой струи, выходящей из канала сопла и направленной к диафрагме соосно электродной системе интерфейса. Параметры этой газодинамической струи не удастся определить, исходя из элементарных представлений газодинамики. В этом случае необходимо проведение дополнительных

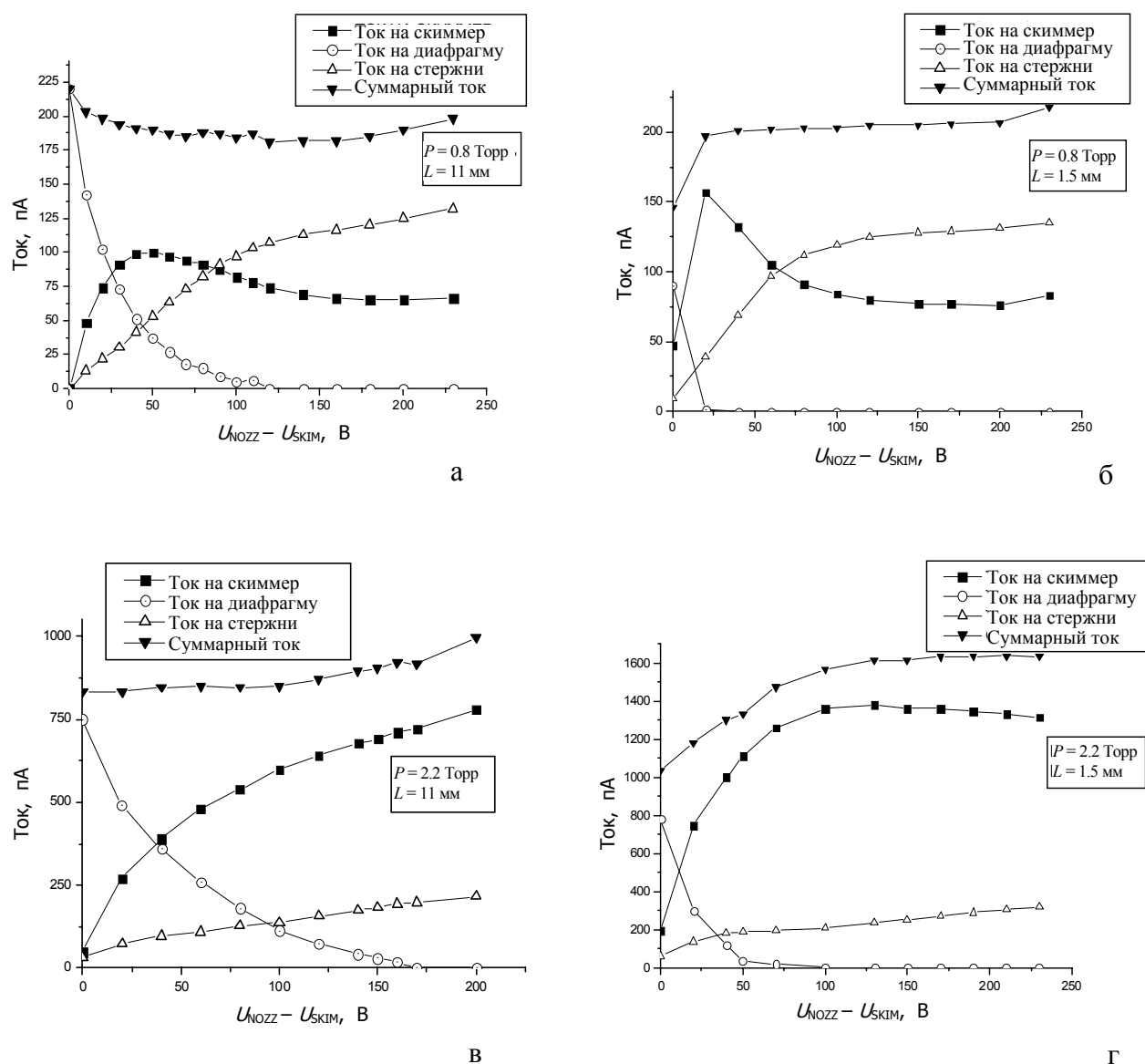


Рис. 7. Зависимости токов на диафрагму, скиммер, стержни, а также суммарного тока от разницы потенциалов сопла и скиммера $U_{NOZZ} - U_{SKIM}$. Потенциал диафрагмы $U_{DIA} = (U_{NOZZ} - 5)$ В

экспериментального и теоретического исследований. По-видимому, несовпадение результатов расчета трансмиссии в зависимости от давления и аналогичных экспериментальных данных произошло именно по причине недостатка сведений о структуре струи. Однако на существование струи указывают следующие факты. 1. Величина тока на стержни практически не зависит от L . Ионы как бы сносятся газовой струей к диафрагме. 2. Для малого L ($L = 1.5$ мм, рис. 6, б, г) ток на диафрагму убывает с ростом напряжения быстрее, чем для большого L (рис. 6, а, в), — ионы сносит

струей за диафрагму. 3. Увеличение тока на скиммер и диафрагму при увеличении давления. При большом давлении в камере интерфейса ($P = 2.2$ Торр) сила воздействия электрического поля на ионы, мерой которого является подвижность ионов в газе, недостаточна для того, чтобы преодолеть силу газового ветра. При увеличении расстояния L при том же давлении окружающего газа (случай рис. 6, в: $P = 2.2$ Торр, $L = 11$ мм) ток на диафрагму не падает до 0 в диапазоне напряжений 50–200 В, что, по-видимому, указывает на расширение газового потока с расстоянием. Этим же

эффектом можно объяснить более медленное падение тока на диафрагму для расстояния $L = 11$ мм по сравнению с $L = 1.5$ мм (ср. рис. 7, а, в и б, г).

ОБСУЖДЕНИЕ. ВЫВОДЫ

Введение в интерфейсную систему "сопло—скиммер" дополнительного элемента в виде диафрагмы перед скиммером с отверстием на оси системы не вносит значительного усложнения ни в техническом смысле, ни при расчетах. Однако благодаря этому дополнительному элементу появляется возможность повысить пропускную способность интерфейса и плавно ею управлять. В такой конструкции возможна замена скиммера на плоский электрод, т. к. фокусировка ионов электрическим полем осуществляется не скиммером, а диафрагмой перед ним.

Особенностью такой системы в газодинамическом смысле является существование газовой струи, исходящей из канала за соплом. Положительный эффект струи выражается в ее транспортирующих свойствах при низкой напряженности поля за выходом из канала. Таким образом, отпадает необходимость точной установки расстояний между электродами интерфейса: струя сама "доставит" ионы к месту наилучшей фокусировки пучка электрическим полем.

Увеличение напуска газа из источника ионов с целью увеличить ток за скиммер приводит к повышению давления в струе и в камере интерфейса и, как следствие, к ухудшению эффективности фокусировки ионного потока электростатическим полем электродной системы интерфейса. Ионы оказываются как бы замороженными в струю газа и слабо реагируют на действие электрического поля. Доля тока, отбираемого за скиммер, от полного тока ионов из канала уменьшается с ростом давления. Так, для давления в интерфейсе 0.8 Торр ток на стержни можно повысить до половины общего тока и выше (см. рис. 6, а, б). В этом случае эффективность фокусировки высока и трансмиссия составляет около 50 %. Однако при давлении 2.2 Торр ток на стержни составил примерно 200 пА при суммарном токе 1600 пА, т. е. примерно 13 %. Таким образом, для эффективной работы интерфейса необходимо соблюдать определенный режим по давлению в камере интерфейса. Так, для конфигурации электродов, представленной на

рис. 5, рабочее давление составляет примерно 1–2 Торр, при этом выходной ток (ток за скиммер) при использовании источника с ионизацией в коронном разряде будет находиться на уровне 100–200 пА.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлен транспортный интерфейс, состоящий из сопла с искривленным каналом, плоской диафрагмы и скиммера, расположенных соосно. На основании вида зависимостей ионного тока на электроды интерфейса от потенциалов этих электродов сделаны выводы об основных принципах работы интерфейса. Экспериментально показано, как на трансмиссию системы влияет предложенная система простой электростатической фокусировки; при этом учтены особенности работы устройства, обусловленные наличием специфической газодинамической структуры (газовой струи).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вереников А.Н. Образование ионов и формирование ионного пучка в масс-спектрометрии с экстракцией ионов из испаряющегося заряженного аэрозоля. Дис. ... канд. ф.-м. наук. Л.: ИАиП РАН, 1990.
2. Бородин А.Г., Вереников А.Н., Чуприков А.В., Щербаков А.П. Транспортировка ионных пучков в газодинамических источниках ионов. Л.: НТО АН СССР, 1989. Препринт № 28. 24 с.
3. Jurgoot M. et al. Numerical investigation of interface region flows in mass spectrometers: ion transport // J. Phys. D: Appl. Phys. 2004. V. 37. P. 550–559.
4. Кельман В.М., Явор С.Я. Электронная оптика. Л.: Наука, 1968. 487 с.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 30.06.2006.

AN ELECTROSTATIC FOCUSING EFFECT IN THE GAS DYNAMICAL INTERFACE OF THE MASS SPECTROMETER

A. D. Andreyeva, M. Z. Muradymov, I. V. Kurnin, L. N. Gall

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

There are two basic factors that influence ion movement in gas-dynamical interfaces of the mass spectrometer. They are the field of the gas flow and the electrical field of the electrodes of the interface. The traditional interfacial scheme "nozzle—skimmer" is optimized with the help of an additional diaphragm in front of the skimmer. A number of experiments were done to estimate the electrostatic focusing effect, transmission and the effect of the gas jet in the optimized interface.