

УДК 621.384.668.8: 537.534.3

© И. В. Курнин, М. И. Явор, А. Н. Веренчиков, А. В. Замятин

ПРОЕКТ ЯЧЕЙКИ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ ДЛЯ ТАНДЕМНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА С ПАРАЛЛЕЛЬНЫМ АНАЛИЗОМ

Для использования в тандемном времяпролетном спектрометре с параллельным анализом родительских ионов предложена конструкция ячейки столкновительной фрагментации, работающей при повышенном давлении буферного газа. Показано, что такое устройство обеспечивает необходимую скорость фрагментации и освобождения ячейки, а также временную сжатость пакетов дочерних ионов. Исследованы характеристики ионных пакетов на выходе из ячейки.

Кл. сл.: ячейка столкновительной диссоциации, столкновительное охлаждение, ионные пакеты, тандемный времяпролетный масс-спектрометр

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1, 2] была предложена идея тандемного времяпролетного спектрометра с параллельным анализом родительских ионов. В таком приборе разделение родительских ионов проводится в первом "медленном" времяпролетном анализаторе на миллисекундной временной шкале, а быстрая фрагментация и быстрый масс-анализ фрагментов во втором анализаторе — на микросекундной шкале. Указанный режим "вложенных времен" позволяет проводить параллельный анализ фрагментных спектров для всех родительских ионов в рамках единичного цикла разделения в первом анализаторе.

Для фрагментации родительских ионов и последующей релаксации кинетической энергии образовавшихся дочерних ионов в тандемных масс-спектрометрах широко используются столкновительные ячейки, основанные на применении газонаполненных квадрупольных транспортирующих каналов [3]. Как правило, такие ячейки имеют длину 10–20 см и давление газа внутри них в несколько десятков мТорр. Для создания осевого электростатического поля, протягивающего ионы к выходу ячейки, применяются дополнительные электроды [4].

Реализация режима параллельного времяпролетного анализа предъявляет ряд существенных требований к ячейке столкновительной фрагментации: быстроту заполнения и освобождения ячейки и временную сжатость пакетов фрагментированных ионов. В настоящей работе предложена конструкция короткой ячейки столкновительной фрагментации, работающей в режиме "на пролет". Анализ работы и оптимизация параметров ячейки проведены численным моделированием с помо-

щью программы SIMION [5], в которую был включен блок моделирования ион-молекулярных взаимодействий, основанный на комбинированной модели столкновений типа "твердых сфер" и с поляризационным взаимодействием [6].

ОЦЕНКА ПАРАМЕТРОВ ЯЧЕЙКИ

Период влета в ячейку пучков родительских ионов из первого времяпролетного анализатора задает время, за которое эти ионы должны фрагментировать и быть экстрагированы так, чтобы ячейка оказалась опустошена к моменту прихода следующего пучка родительских ионов. Такой цикл работы определяет конструкцию и режим функционирования столкновительной ячейки, в котором основными параметрами являются длина ячейки и давление газа в ней. Так, при некотором фиксированном значении давления малая длина ячейки не обеспечит достаточное охлаждение дочерних ионов, а большая длина затруднит их быструю экстракцию. Соответственно при фиксированной длине ячейки и малом давлении газа родительские ионы не будут эффективно фрагментировать и охлаждаться за требуемый промежуток времени. Увеличение давления затруднит экстракцию фрагментов за временной период. Поэтому для определенных энергии и массы влетающих родительских ионов существует оптимальное соотношение между длиной столкновительной ячейки и давлением буферного газа в ней.

Режим функционирования столкновительной ячейки, который обеспечит выполнение условий для параллельного времяпролетного анализа, может быть представлен следующим образом. При достаточном давлении газа скорость полета тя-

желых фрагментов как наиболее инертных задает длину ячейки фрагментации: к моменту экстракции эти ионы должны находиться у выхода из ячейки. Легкие фрагменты хорошо рассеиваются при столкновениях с молекулами буферного газа, поэтому они в основном локализируются во входной области ячейки, но при этом относительно легко и быстро могут быть продвинуты к выходу ячейки импульсным включением протягивающего электрического поля.

Сделаем приближенную оценку длины ячейки, работающей при умеренном давлении буферного газа 50 мТорр, обеспечивающего, с одной стороны, быстрое охлаждение дочерних ионов, а с другой стороны, возможность быстрого освобождения ячейки от этих ионов. Из законов сохранения энергии и импульса следует, что при каждом столкновении с молекулой газа тяжелый ион массы M теряет энергию на величину порядка $(4m/M)K$, где m — масса молекулы газа ($m \ll M$), K — кинетическая энергия иона. Соответственно через n столкновений его энергия будет равна $K_n \approx (1 - 4m/M)^n K_0$, где K_0 — начальная кинетическая энергия иона. Расстояние, проходимое тяжелым ионом по мере охлаждения, можно определить как $L = n\lambda$, где λ — средняя длина свободного пробега иона. В представлении модели "твердых

сфер" $\lambda = 1 / (N\sigma)$, где N — концентрация молекул газа, σ — сечение столкновения иона с молекулой газа. Тогда для кинетической энергии 50 эВ влетающего родительского иона с характерной массой $M = 1500$ а.е.м. и давления газа 50 мТорр получим, что до фрагментации, происходящей в среднем при энергии порядка $K = 20$ эВ, ион пройдет расстояние 3 мм. Далее фрагмент с характерной массой 1000 а.е.м. охладится на длине 18.7 мм, а фрагмент с массой 300 а.е.м. — на длине 10 мм. В итоге мы получаем оценку необходимой длины столкновительной ячейки порядка 25 мм. При этом времена пролета тяжелых фрагментов не превышают периода рабочего цикла ячейки, оцениваемого в методе параллельного анализа как 50 мкс.

КОНСТРУКЦИЯ И РЕЖИМ РАБОТЫ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ

На основе приведенной выше оценки была предложена следующая конструкция ячейки столкновительной фрагментации для тандемного времяпролетного масс-спектрометра, работающего в режиме параллельного анализа. Общий вид

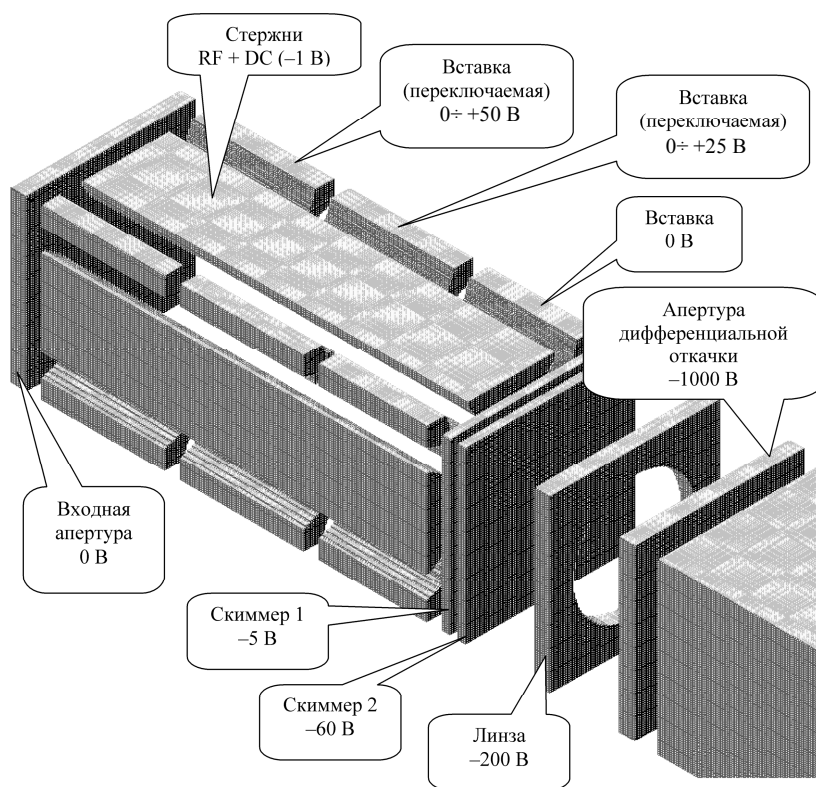


Рис. 1. Общий вид столкновительной ячейки с выходной линзовой системой

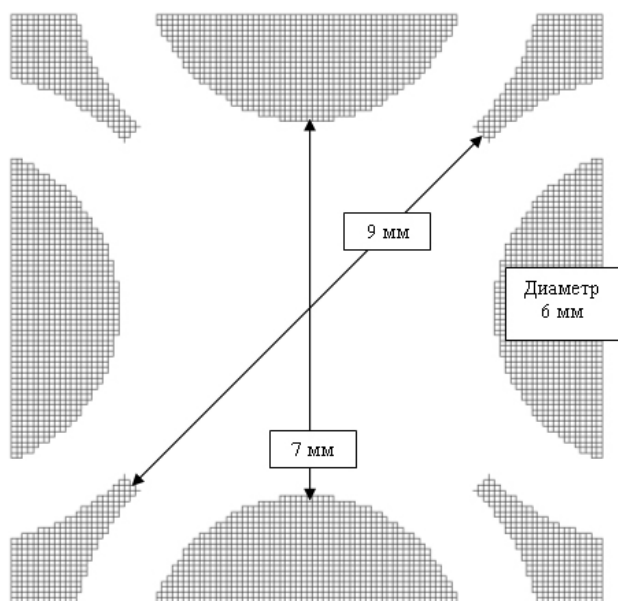


Рис. 2. Поперечное сечение столкновительной ячейки с электродами-вставками

моделируемой ячейки показан на рис. 1. Диаметр квадрупольных стержней составляет 6 мм, внутренний диаметр апертуры ячейки — 7 мм. Длина ячейки составляет 27 мм. Продольное электрическое поле в ячейке, необходимое для экстракции дочерних ионов, создается с помощью трех специальных вставок. Поперечное сечение квадрупольных стержней ограничивается прямой, соединяющей центры стержней. Каждая вставка имеет длину 8 мм, зазоры между вставками составляют 0.5 мм. На расстоянии 1 мм от выходного торца квадрупольных стержней располагается первый выходной скиммер толщиной 0.5 мм и с диаметром отверстия 3 мм; второй, с диаметром отверстия 1 мм, отстоит от первого на 0.5 мм. Входная диафрагма, толщиной 1 мм и отстоящая от плоскости торца стержней на 1 мм, имеет диаметр входного отверстия 1.5 мм.

Давление газа в квадруполье принималось равным 50 мТорр с линейным спадом на промежутке между выходными диафрагмами ячейки.

Амплитуда подаваемого на стержни высокочастотного (с частотой 5 МГц) напряжения составляла $V_{RF} = 1000$ В (при отсчете от нуля) при сдвиге напряжения на постоянную компоненту $V_{DC} = -1$ В. В момент заполнения ячейки на всех трех вставках потенциал устанавливался 0 В; при выталкивании ионов устанавливается линейное распределение потенциала от -50 В на первой вставке, -25 В на второй, до 0 В на третьей.

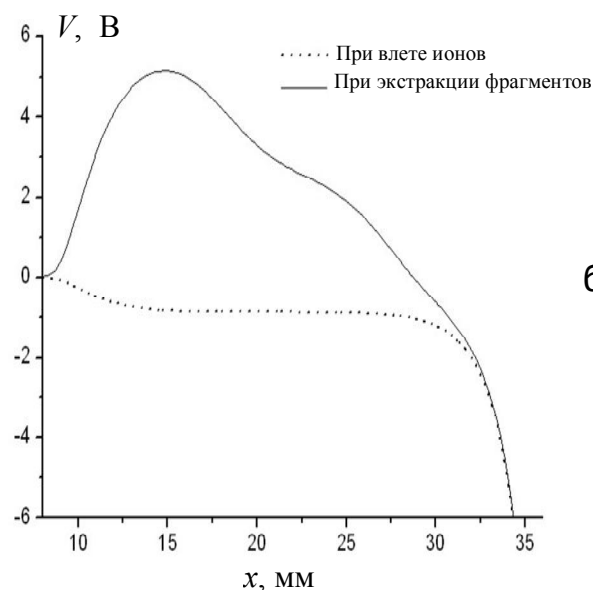
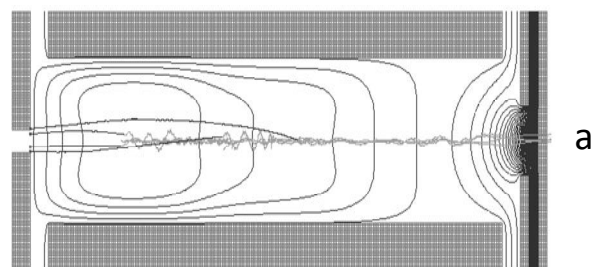


Рис. 3. Схемы электрических полей и траекторий ионов в столкновительной ячейке.

а — продольное сечение столкновительной ячейки с характерными траекториями ионов (влет родительского иона и движение фрагмента) и эквипотенциальные линии, соответствующие стадии экстракции фрагментов из ячейки; б — приосевые распределения напряжений при влете в ячейку родительских ионов и при экстракции фрагментов

Все потенциалы даны по отношению к потенциалу входной апертуры ячейки. Постоянный потенциал на стержнях квадрупольных стержней (-1 В) призван создать барьер, не позволяющий легким фрагментам двигаться в обратном направлении ко входу в ячейку. Ячейка работает без улавливания ионов на выходе, т. е. в режиме "на пролет". Потенциалы, прикладываемые на первый выходной скиммер -5 В и второй -60 В, наряду с выталкиванием за счет переключения потенциалов на вставках обеспечивают экстракцию ионов из ячейки с фокусировкой на апертуру второго выходного скиммера. Вид эквипотенциальных электрического поля в режиме экстракции ионов из ячейки показан на рис. 3.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ ЯЧЕЙКИ ФРАГМЕНТАЦИИ

Моделирование проводилось с помощью программы SIMION 7.0 [5] с учетом столкновений ионов с молекулами газа [6, 7]. Начальные параметры пучка родительских ионов, влетающих в ячейку столкновительной фрагментации, задавались следующими условиями [8]: входное ионное пятно с гауссовым распределением по сечению имело полную ширину на полувысоте 0.7 мм, при этом средняя энергия ионов предполагалась равной 50 эВ с полной шириной энергоразброса на полувысоте 10 эВ, угол влета ионов относительно оси ячейки находился в пределах 5 град. По времени входной ионный импульс имел длительность 4 мкс. Масса родительских ионов бралась равной 1500 а.е.м. В результате столкновений ионов с молекулами воздуха ионы теряли свою энергию и, когда величина энергии ионов становилась наполовину меньше от первоначальной, включался процесс фрагментации. Энергия родительского иона на момент времени, при котором происходила фрагментация, распределялась равномерно в диапазоне от 0.1 до 25 эВ. Рассматривался распад родительского иона на дочерние ионы с массами 1000, 300 и 100 а.е.м. Момент включения режима выталкивания на электродах-вставках был выбран через 30 мкс после начала влета родительских ионов в ячейку.

Выходные характеристики экстрагируемых ионов представлены на рис. 4–6. Время (отсчитываемое от начала влета родительских ионов в

ячейку) прохождения дочерними ионами масс 100 и 1000 а.е.м. плоскости второго выходного скиммера показано на рис. 4. Видно, что некоторая доля легких ионов начинает опережать тяжелые (на интервале 35–40 мкс), хотя в основном распределение ионов $M = 1000$ немного (примерно на 5 мкс) сдвинуто в сторону меньших времен. Примерно одновременный выход ионов различных масс объясняется тем, что тяжелые фрагменты на момент начала экстракции находятся ближе к выходу, а ионы малых масс вследствие быстрой потери энергии при столкновениях с молекулами

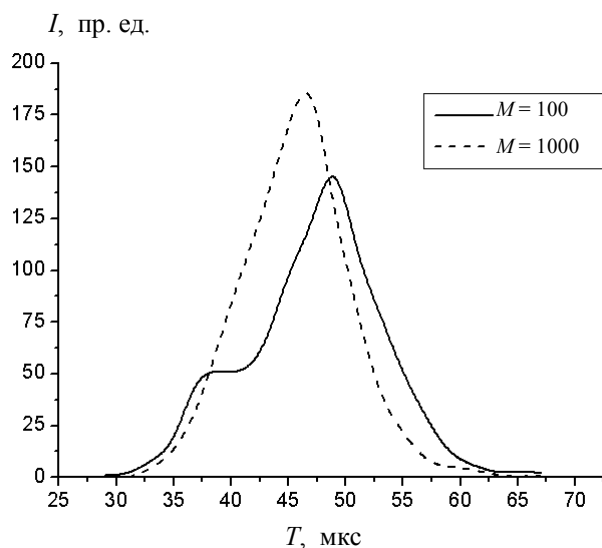


Рис. 4. Распределение времени T выхода из ячейки дочерних ионов с массами 100 и 1000 а.е.м. (ток ионов I приведен в произвольных единицах)

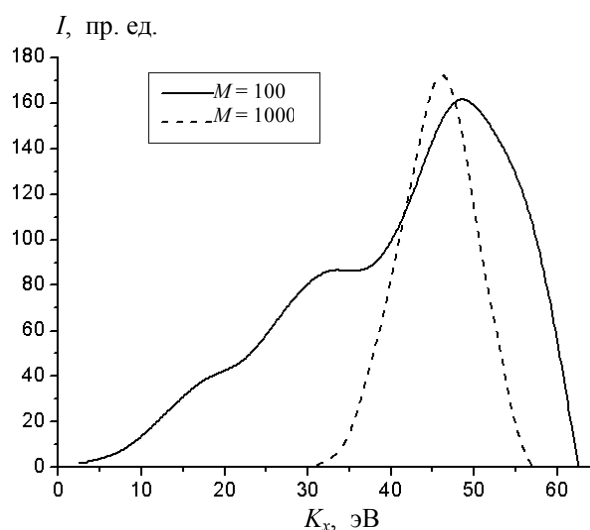


Рис. 5. Распределение ионов с массами 100 и 1000 а.е.м. по энергии K_x на выходе из столкновительной ячейки (ток ионов I приведен в произвольных единицах)

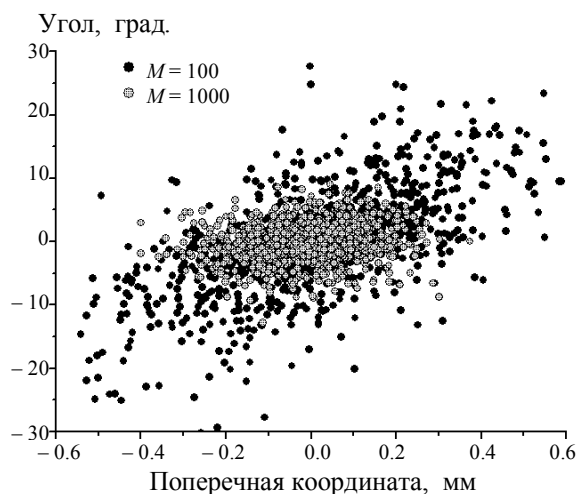


Рис. 6. Поперечный фазовый объем ионов ($M = 100$ и 1000 а.е.м) за выходом из ячейки

буферного газа — в основном во входной области ячейки.

Распределение продольной составляющей энергии ионов при выходе из ячейки фрагментации приведено на рис. 5. Это распределение, хотя и является достаточно широким, однако не сильно отличается по величинам энергий для легких и тяжелых дочерних ионов. Для ионов легких масс вследствие большей относительной потери энергии при единичных столкновениях наблюдается характерный продленный "хвост" в области низких энергий.

Поперечная составляющая энергии ионов в ячейке фрагментации ко времени экстракции 30 мкс при давлении 50 мТорр превышает для ионов массы 1000 а.е.м. тепловую энергию (0.03 эВ) в 2–10 раз (в среднем в 5 раз), а для ионов массы 100 а.е.м. в 1–2 тепловые. При этом, однако, угловая расходимость пучка легких фрагментов за выходными скиммерами значительно превосходит расходимость тяжелых (см. рис. 6).

Для того чтобы исследовать возможность использования сформированного в ячейке пакета дочерних ионов во времяпролетном масс-анализаторе, на выходе из ячейки была смоделирована коллимирующая линзовая система, формирующая малорасходящийся пучок ионов диаметром порядка 1.5 мм на полуширине распределения в ортогональном ускорителе второго времяпролетного масс-анализатора. Коллиматор линзовой системы пропускает около 60–65 % выходящего из ячейки фрагментации пучка ионов во всем диапазоне масс. Длина окна ортогонального ускорителя составляла 80 мм. На рис. 7 приведена характери-

стика эффективности трансмиссии пучков дочерних ионов различных масс из ячейки фрагментации во времяпролетный анализатор. Из рисунка видно, что пропускание системы "ячейка фрагментации—второй времяпролетный анализатор тандема" составляет от 12 до 40 % в диапазоне масс от 100 до 1000 а.е.м. Падение трансмиссии на краях диапазона масс связано с тем, что из-за различных скоростей ионов различных масс (при одинаковой кинетической энергии) не все ионы подходят к окну ортогонального ускорителя в момент времени, когда на ускоритель подается импульс, экстрагирующий ионы в масс-анализатор. Отметим, что ширина на полувысоте временного распределения импульса ионов в первичном фокусе времяпролетного анализатора при напряженности выталкивающего поля в ортогональном ускорителе 200 В/мм составляет для ионов массы 100 а.е.м. 1.26 нс, а для ионов массы 1000 а.е.м. 2.07 нс. Эти величины являются стандартными для времяпролетных анализаторов рефлектронного типа и достаточными для получения разрешающей способности порядка 5000–10000 в таких анализаторах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное моделирование функционирования предложенной в работе короткой ячейки столкновительной фрагментации, работающей при повышенном давлении буферного газа 50 мТорр, показало возможность ее применения во времяпролетном tandemном масс-спектрометре с параллельным анализом родительских ионов при периоде поступления пакетов родительских ионов в ячейку 50 мкс. Некоторым недостатком ячейки является сравнительно низкая эффективность инжекции пучков экстрагируемых из ячейки дочерних ионов малых масс (порядка 100 а.е.м.), вызванная большим энергоразбросом пакетов таких ионов на выходе из ячейки и последующим удлинением этих пакетов до величин, превышающих длину окна ортогонального ускорителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Verentchikov A.N.* Tandem Time of Flight Mass Spectrometer and Method of Use. GB patent: GB 2390935, filed on July 16, 2002. International Patent WO 2004/008481 A1.
2. *Веренчиков А.Н.* Параллельный (МС-МС)-анализ во времяпролетном тандеме. Постановка задачи, метод и схемы приборов // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 24–37.
3. *Douglas D.J., French J.B.* Collisional Focusing Effects in Radio Frequency Quadrupoles // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1992. V. 3, N 4. P. 398–408.
4. *Thomson B.A., Jolliffe C.L.* Spectrometer with

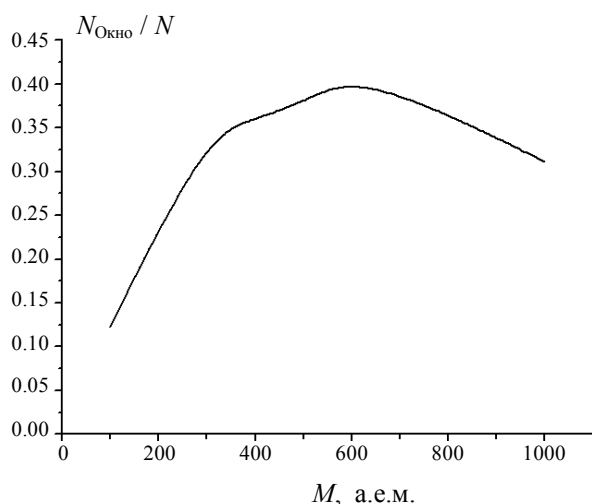


Рис. 7. Эффективность захвата ионов в окно ортогонального ускорителя в зависимости от массы

- Axial Field. Patent US 5847386, filed Feb. 6, 1997.
5. Dahl D.A. SIMION 7 User's Manual. Idaho National Engineering Lab., 2000. 657 p.
6. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Козлов Б.Н. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадрупольа // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.
7. Курнин И.В., Явор М.И. Особенности транспортировки ионных пучков в газонаполненных радиочастотных квадрупольах на промежуточных давлениях // ЖТФ. 2009. Т. 79, № 9. С. 112–119.
8. Явор М.И., Кириллов С.Н., Веренчиков А.Н. Интерфейс для ввода ионов в ячейку столкновительной диссоциации во времяпролетном тандеме с параллельным анализом // Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 2. С. 39–41.
- Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*
- Материал поступил в редакцию 17.07.2009.

PROJECT OF A COLLISION DISSOCIATION CELL FOR A TANDEM MASS-SPECTROMETER WITH PARALLEL ANALYSIS

I. V. Kurnin, M. I. Yavor, A. N. Verentchikov, A. V. Zamjatin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

Design of a collision dissociation cell, operating at high buffer gas pressure, is proposed for a tandem time-of-flight spectrometer with a parallel analysis of parent ions. This device was shown to provide the necessary speed of fragmentation and cleaning of the cell, as well as time confinement of the daughter ion packets. Characteristics of ion packets at the exit from the cell are studied.

Keywords: collision dissociation cell, collisional cooling, ion packets, tandem TOF mass-spectrometer