

УДК 621.384.668.8: 537.534.3

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

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БЕГУЩЕЙ ВОЛНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ПОЛЯ В ЯЧЕЙКЕ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ФРАГМЕНТАЦИИ
ДЛЯ ТАНДЕМНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ**

Для использования в тандемном времяпролетном спектрометре с параллельным анализом родительских ионов предложена конфигурация ячейки столкновительной фрагментации с бегущей волной электрического поля. Бегущая волна задается пошаговым сдвигом потенциала на электродах-вставках, расположенных между квадрупольными электродами ячейки. Показано, что режим бегущей волны обеспечивает необходимую частоту следования пакетов дочерних ионов, а также их временную сжатость. Исследованы характеристики пакетов ионов на выходе ячейки.

Кл. сл.: ячейка столкновительной диссоциации, бегущая волна электрического поля, ионные пакеты, тандемный времяпролетный масс-спектрометр

ВВЕДЕНИЕ

Тандемная масс-спектрометрия является в настоящее время одним из основных методов идентификации сложных молекул. Для фрагментации родительских ионов и последующей релаксации кинетической энергии образовавшихся дочерних ионов в тандемных масс-спектрометрах широко применяются столкновительные ячейки. В таких устройствах фрагментация и охлаждение дочерних ионов происходит в результате столкновений иона с молекулами буферного газа, заполняющими ячейку, а удержание ионов вблизи оптической оси происходит под действием квадрупольного радиочастотного поля.

В работах [1, 2] был предложен метод параллельного времяпролетного тандемного масс-анализа, в котором спектры фрагментов для всех родительских ионов исследуются за один цикл разделения таких ионов в первом каскаде спектрометра. Условия параллельного тандемного анализа предъявляют специфические требования к ячейкам фрагментации ионов, использующимся в масс-спектрометре. Именно: цикл фрагментации поступающего в ячейку родительского иона, вывода фрагментов из ячейки и полной ее очистки должен занимать время порядка 30–50 мкс. При этом желательно экстрагировать дочерние ионы из ячейки так, чтобы эти ионы приходили на ортогональный ускоритель второго времяпролетного анализатора тандемного спектрометра в виде коротких пакетов и одновременно во всем диапазоне исследуемых масс.

В настоящей работе предложена конфигурация ячейки столкновительной фрагментации с бегу-

щей волной электрического поля. Бегущая волна задается пошаговым сдвигом потенциала на электродах-вставках, расположенных между квадрупольными электродами ячейки. Скорость волны определяется ее временным шагом и расстоянием между задействованными на текущий момент электродами. Бегущая волна позволяет продвигать ионы всех масс вдоль оси ячейки в виде коротких пакетов с определенной скоростью. Набор следующих друг за другом одиночных бегущих волн может разделять ионы, соответствующие различным пакетам влетающих в ячейку родительских ионов, и, таким образом, обеспечивать большую частоту поступления указанных пакетов.

**ГЕОМЕТРИЯ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЖИМА БЕГУЩЕЙ
ВОЛНЫ**

Общий вид моделируемой столкновительной ячейки показан на рис. 1. Диаметр квадрупольных стержней составляет 6 мм, внутренний диаметр апертуры квадрупольной 7 мм. Продольное электрическое поле типа бегущей волны создается с помощью электродов-вставок. Схема расположения электродов-вставок между квадрупольными стержнями ячейки показана в [3]. Глубина проникновения каждой вставки между стержнями квадрупольной ограничивается прямой, соединяющей центры стержней. Вставки имеют длину 1 мм и располагаются на расстоянии 3 мм друг от друга. Расположение последней вставки соответствует торцу стержней. Длина стержней составляет 104 мм. На расстоянии 1 мм от выходного торца

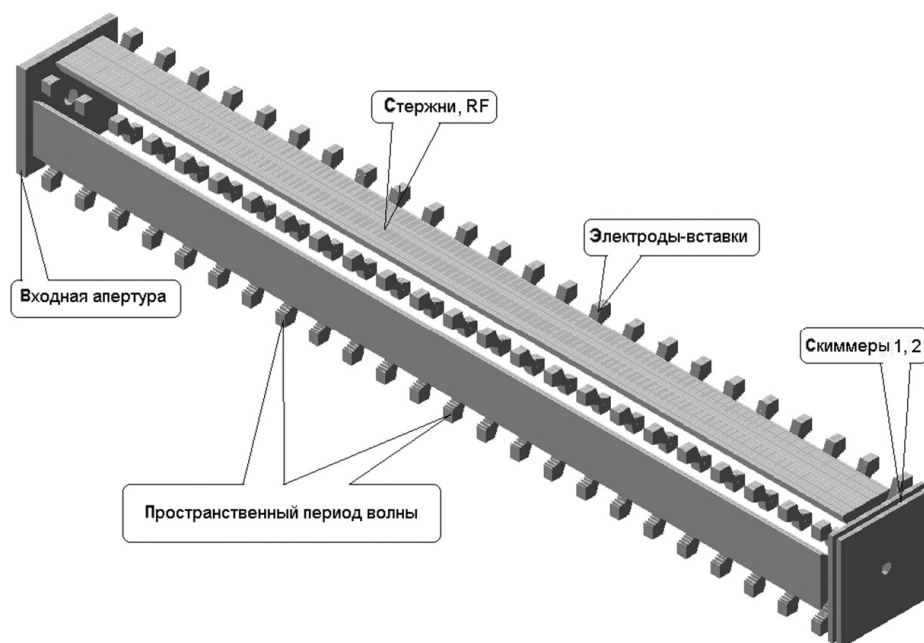


Рис. 1. Общий вид столкновительной ячейки

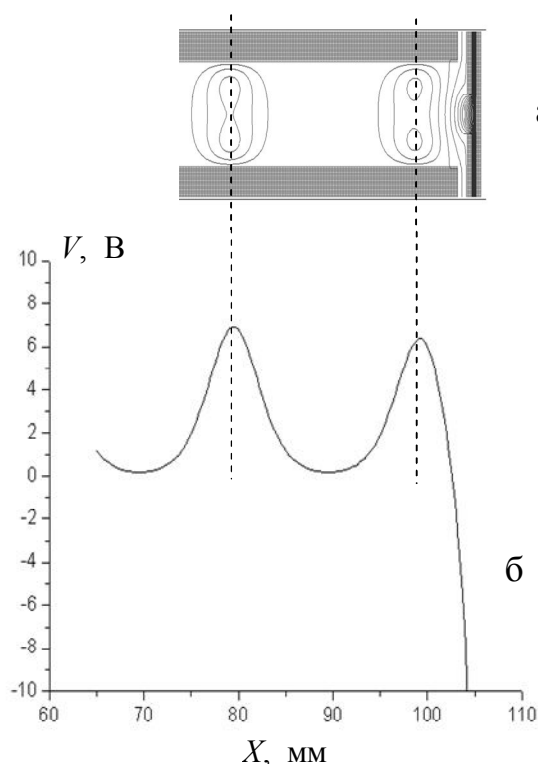


Рис. 2. Поле в продольном сечении выходной области столкновительной ячейки.

а — эквипотенциальные линии для мгновенного положения гребней волн; б — соответствующее распределение потенциала электрического поля на оси ячейки

стержней располагается первый выходной скиммер толщиной 0.5 мм с диаметром отверстия 1.5 мм. Второй скиммер, с диаметром отверстия 1 мм, отстоит от первого на 0.5 мм. Распределение электростатического потенциала на оси ячейки в некоторый момент времени при потенциалах первого и второго выходных скиммеров -5 и -60 В соответственно показано на рис. 2.

Амплитуда подаваемого на стержни высокочастотного (с частотой $f = 5$ МГц) напряжения составляла $V_{RF} = 500\text{--}1000$ В (при измерении от нуля до максимума) при постоянной составляющей напряжения на стержнях $V_{DC} = 0$ В.

Моделирование работы ячейки столкновений проводилось с помощью программы SIMION 7.0 [4], в которую был включен блок моделирования столкновений ионов с молекулами газа [5, 6]. Начальные параметры пучка родительских ионов, влетающих в ячейку столкновительной фрагментации, принимались следующими [7]: поперечное (гауссово) распределение ионов имело полный диаметр на полувысоте 0.7 мм, при этом средняя энергия ионов предполагалась равной 50 эВ с полной шириной на полувысоте 10 эВ, угол влета ионов относительно оси ячейки находился в пределах 5 град. По времени входной ионный импульс имел длительность 4 мкс. Родительские ионы влетали в столкновительную ячейку через входную диафрагму диаметром 1 мм, находящуюся под потенциалом $+6$ В. Масса родительских ионов для определенности полагалась равной 1500 а.е.м.

В результате столкновений ионов с молекулами воздуха ионы теряли свою энергию и фрагментация происходила равновероятно в диапазоне энергий родительских ионов от 0.1 до 25 эВ. Рассматривался распад родительского иона на дочерние ионы с типичными значениями масс 1000, 300 и 100 а.е.м. Давление газа в квадруполе варьировалось от 10 до 50 мТорр с линейным спадом от первого до второго выходного скиммера.

Бегущая DC-волна задавалась посредством подачи напряжения на один (в каждый текущий момент времени) электрод-вставку. Через определенный "временной шаг волны" такое же напряжение подавалось на следующий (соседний) электрод-вставку, а потенциал предыдущего электрода-вставки обнулялся. Период прохождения одиночных волн через фиксированное сечение квадруполь составлял 50 мкс. Поэтому при временном шаге волны 5 мкс одиночные волны одновременно находились на электродах с номерами N , $N+10$ и т. д. При моделировании временной шаг волны варьировался от 5 до 20 мкс.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАХВАТА ИОНОВ БЕГУЩЕЙ ВОЛНОЙ

Эффективность захвата ионов бегущей волной зависит от соотношения скорости волны и ее амплитуды. Очевидно, что чем выше скорость волны, тем больше должна быть ее амплитуда. Для эффективного проталкивания волной ионов вдоль оси столкновительной ячейки необходимо, чтобы в результате отталкивания электростатическим полем волны ион за один временной шаг волны переместился бы на один шаг электродов-вставок. Поскольку скорость, приобретаемая ионом в результате "толчка" бегущей волной, зависит от его массы, то при недостаточности амплитуды волны возможны случаи, когда эта волна эффективно перемещает только легкие ионы. Сделаем простую оценку, не учитывая влияния газа. При периоде расположения электродов-вставок 4 мм и временном шаге волны 10 мкс средняя скорость, которую должен приобрести ион, чтобы двигаться впереди волны, составляет 0.4 мм/мкс. При напряжении на вставке +150 В средняя напряженность электростатического поля на оси между соседними электродами в рассматриваемой конфигурации электродов составляет порядка 1.0 В/мм, что определяет среднюю скорость равноускоренного движения иона массой 100 а.е.м., равную 5 мм/мкс, а для $M = 1000$ а.е.м. соответственно 0.5 мм/мкс, что уже близко "скорости волны" 0.4 мм/мкс. Поэтому при понижении амплитуды волны или увеличении ее скорости ионы с массами выше 1000 а.е.м. уже не будут эффективно захватываться бегущей волной. Точную динамическую картину захвата иона

бегущей волной возможно получить только с помощью моделирования движения ионов в ячейке с учетом их столкновений с молекулами газа. На рис. 3 показаны примеры регистрации на выходе из ячейки ионов, поступающих в ячейку в виде одиночного короткого импульса, в случаях эффективного и неэффективного захвата таких ионов волной в зависимости от скорости ее движения. Из рисунка видно, что при эффективном захвате

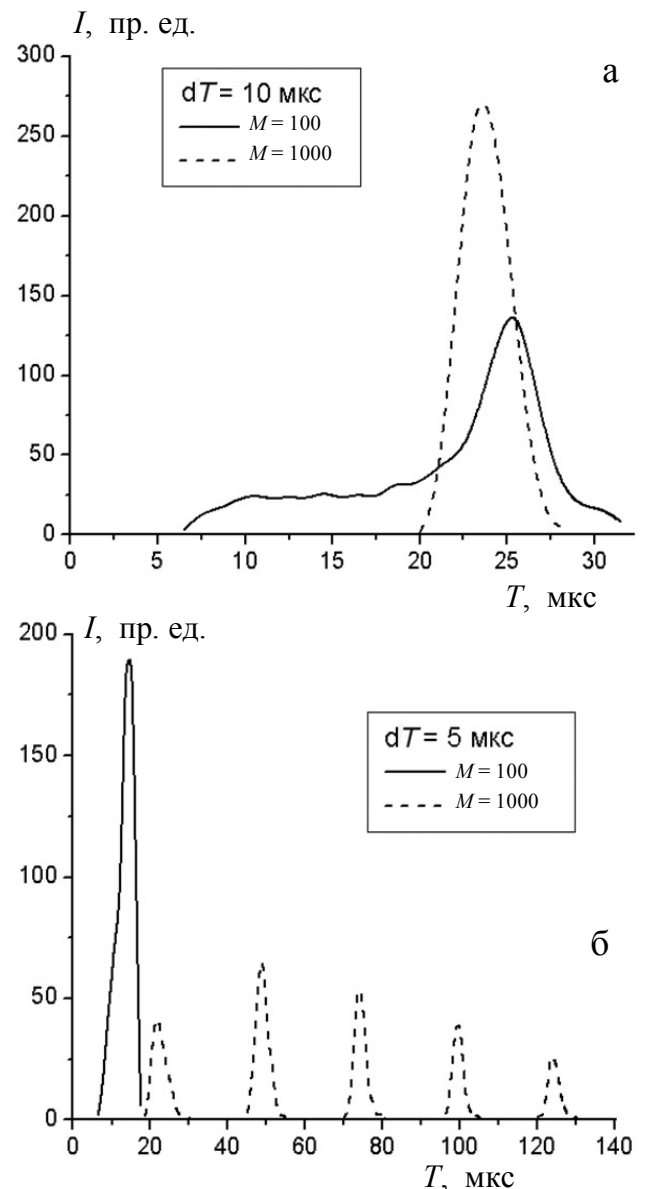


Рис. 3. Время выхода T ионов массы $M = 100$ и 1000 а.е.м. из ячейки при захвате их последовательностью волн.

Временной шаг перемещения dT волны 10 мкс (а) и 5 мкс (б). Потенциал волны на электроде-вставке 150 В, давление газа в квадруполе 30 мТорр. Ток I приведен в произвольных единицах

ионов волной на выходе из ячейки наблюдается одиночный сигнал, соответствующий продвижению всех ионов от входа ячейки к выходу этой волной. В то время как при неэффективном захвате (из-за уменьшения временного шага волны и соответствующего увеличения ее скорости) тяжелые ионы остаются позади первой захватывающей их волны и далее перемещаются к выходу серий последующих волн. Влияние величины давления газа в ячейке на эффективность захвата ионов

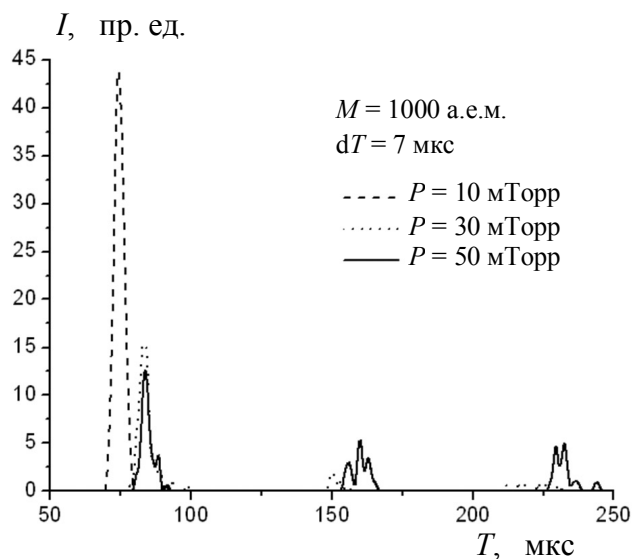


Рис. 4. Влияние давления P (10, 30, 50 мТорр) на эффективность захвата ионов ($M = 1000$ а.е.м.).

Время выхода T ионов при захвате их последовательностью волн с временным шагом 7 мкс. Потенциал волны на электроде-вставке 50 В. Ток I приведен в произвольных единицах

волной показано на рис. 4. Величина давления газа в ячейке определяет степень воздействия поля волны на ион, т. к. при столкновениях с молекулами газа ион теряет часть приобретаемой энергии. В результате расстояние, на которое ион проталкивается волной вперед за шаг, уменьшается и может оказаться меньше расстояния между электродами-вставками. При давлении 10 мТорр все ионы массой 1000 а.е.м. выносятся первой волной. С увеличением давления доля ионов захваченных первой волной падает. При давлении 50 мТорр на выходе ячейки наблюдаются уже несколько пиков (рис. 4).

Следует отметить также, что эффективность захвата дочерних ионов бегущей волной зависит от положения гребней волн на момент влета в ячейку родительских ионов. Очевидно, что в этом случае необходимо, чтобы на момент влета родительских ионов в ячейку электрод-вставка, на который приходится "предваряющая" волна, находился как можно дальше от входа в ячейку. Сказанное иллюстрируется рис. 5, где показано время выхода ионов различных масс из ячейки в зависимости от того, на какой электрод-вставку приходился пик "предваряющей" волны на время влета ионов — третий, четвертый или пятый от входа в ячейку. Видно, что в первом случае большая часть ионов-фрагментов "пробивает" гребень предваряющей волны, причем доля тяжелых ионов, захватываемых этой волной, выше, чем доля легких. Таким образом, возможность уменьшения периода следования бегущих волн (а значит, и периода работы второго каскада времяпролетного анализатора в tandemном спектрометре с параллельным анализом родительских ионов) ограничена.

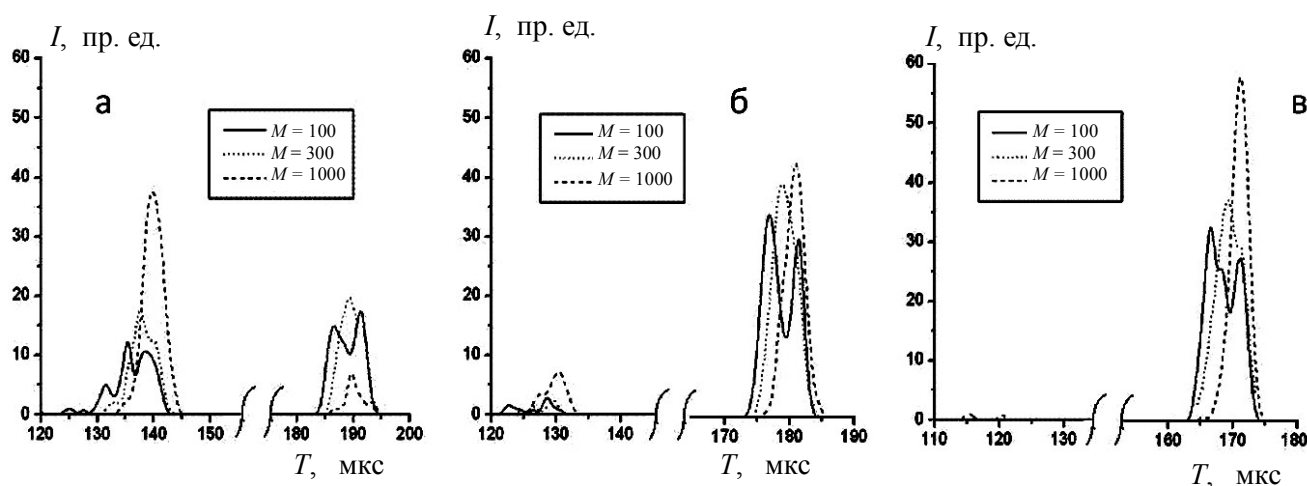


Рис. 5. Время выхода ионов-фрагментов из ячейки при различных положениях гребня волны: 3-й электрод-вставка от начала (а), 4-й (б) и 5-й (в) — на момент влета в ячейку фрагментации родительского иона ($P = 30$ мТорр, $dT = 10$ мкс, $V_{DCW} = 150$ В)

Скорость движения волны определяет энергию перемещаемых ионов. В результате столкновений ионов с молекулами газа часть продольной составляющей энергии переходит в поперечную, препятствуя охлаждению ионов. В результате увеличение поперечной компоненты энергии ионов приводит к увеличению фазового объема поперечной к оси пучка составляющей движения ионов, что, в конце концов, ограничивает разрешающую способность расположенного за ячейкой времяпролетного анализатора дочерних ионов. В то время как при временном шаге волны в 10 мкс и более (скорость волны 0.4 мм/мкс и менее) составляющая кинетической энергии в одном из поперечных к оси ячейки направлений имеет приемлемые величины порядка 30–40 мэВ для ионов массы 100 а.е.м. и 20–30 мэВ для ионов массы 1000 а.е.м., при временном шаге волны 5 мкс (скорость волны 0.8 мм/мкс) эти величины увеличиваются вдвое. Поэтому в качестве оптимального был выбран шаг волны 10 мкс при амплитуде волны 150 В. Поскольку численный эксперимент не показал существенного изменения равновесной составляющей энергии ионов в поперечном направлении в широком диапазоне давлений буферного газа от 30 мТорр и выше, в качестве оптимального было принято давление в ячейке 30 мТорр.

ПАРАМЕТРЫ ИОННЫХ ПАКЕТОВ НА ВЫХОДЕ ИЗ ЯЧЕЙКИ

Как видно из рис. 5, несмотря на то что внутри ячейки столкновений ионы всех масс продвигаются вдоль ее оси синхронно, из-за ускорения ионов статическим полем выходных скиммеров имеет место заметное запаздывание выхода из ячейки тяжелых ионов по сравнению с легкими. Это запаздывание нарастает при последующем движении ионов от ячейки столкновений к времяпролетному анализатору. Чтобы оценить диапазон масс, принимаемый анализатором с ортогональным ускорением, было проведено моделирование доставки ионов к ортогональному ускорителю с длиной окна 80 мм с помощью фокусирующей линзовой системы. На рис. 6 представлена зависимость процента попадания пакетов ионов в пределы окна ортогонального ускорителя при двух энергиях пакетов на входе в ускоритель — 10 и 20 эВ. Из рисунка видно, что даже при низкой (10 эВ) энергии пучка пропускание пакетов ионов на краях массового диапазона существенно уменьшается (до 13 % для ионов массы 100 а.е.м. и до 20 % для ионов массы 1000 а.е.м.) из-за того, что соответствующие ионы оказываются за либо перед окном ускорителя в момент выталкивающего импульса ускорителя. Таким обра-

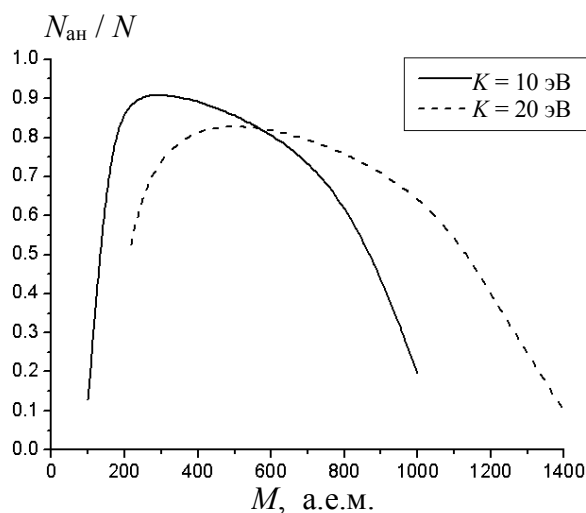


Рис. 6. Массовый диапазон пропускания для ионов с энергиями $K = 10$ эВ и 20 эВ. $N_{\text{ан}} / N$ — отношение числа ионов на входе анализатора к числу фрагментировавшихся в ячейке ионов (потери на линзовой диафрагме не превышают 10 %)

зом, диапазон масс ионов, проходящих в масс-анализатор, может быть приблизительно оценен как 1 : 5. При увеличении энергии пакетов ионов на входе в ускоритель до 20 эВ этот диапазон сокращается примерно до 1 : 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ячейка фрагментации с одиночными бегущими волнами имеет ряд преимуществ при использовании в тандемном времяпролетном масс-спектрометре с параллельным анализом родительских ионов, поскольку обеспечивает хорошее разделение дочерних ионов, являющихся фрагментами родительских ионов, поступающих в ячейку на каждом цикле работы второго каскада тандема, и хорошую очистку ячейки между этими циклами. Кроме того, увеличение скорости прохождения ионами газонаполненной ячейки способствует повышению эффективности фрагментации. Однако определенным недостатком такой ячейки является сжатие ионов в короткие пакеты, которое вследствие пространственного разделения по массам за время экстракции из ячейки и транспортировки к ортогональному ускорителю масс-анализатора фрагментов приводит к ограничению диапазона масс, принимаемого этим масс-анализатором.

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. Курнин И.В., Явор М.И., Веренчиков А.Н., Замятин А.В. Проект ячейки столкновительной фрагментации для тандемного масс-спектрометра с параллельным анализом // Здесь. С. 59–64.
 4. Dahl D.A. SIMION 7 User's Manual. Idaho National Engineering Lab., 2000. 657 p.
 5. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Козлов Б.Н. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадрупольного // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.
 6. Курнин И.В., Явор М.И. Особенности транспортировки ионных пучков в газонаполненных радиочастотных квадрупольных на промежуточных давлениях // ЖТФ. 2009. Т. 79, № 9. С. 112–119.
 7. 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.

USING TRAVELLING WAVE OF ELECTRIC FIELD IN A COLLISION DISSOCIATION CELL FOR TANDEM MASS SPECTROMETERS

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

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

Configuration of a collision dissociation cell with a traveling wave of electric field is proposed for a tandem time-of-flight spectrometer with the parallel analysis of parent ions. The traveling wave is determined by a step-by-step shift of a potential at the electrodes inserted between the quadrupole electrodes of the cell. Traveling wave mode was shown to provide the necessary frequency of daughter ion packets as well as their time confinement. The characteristics of the ion packets at the exit from the cell are investigated.

Keywords: collision dissociation cell, traveling wave of electric field, ion packets, tandem TOF mass-spectrometer