

УДК 621.384.668.8: 537.534.3

© А. Н. Веренчиков, М. З. Мурадымов, М. А. Гаврик,
М. И. Явор, И. В. Курнин, Д. Н. Алексеев**МОДУЛЯЦИЯ СКОРОСТИ ИОННОГО ПУЧКА В ИНТЕРФЕЙСЕ
ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА
С ОРТОГОНАЛЬНЫМ УСКОРИТЕЛЕМ**

Предложен, теоретически исследован и экспериментально опробован новый метод модуляции скорости ионного пучка в газонаполненном транспортирующем интерфейсе времяпролетного масс-спектрометра с целью повышения эффективности его рабочего цикла.

Кл. сл.: ионные пакеты, модуляция скорости, многоотражательный времяпролетный масс-спектрометр, рабочий цикл

ВВЕДЕНИЕ

Появление многоотражательных и многооборотных времяпролетных масс-анализаторов [1–4] является большим шагом в достижении разрешающей способности по массам, превышающей уровень 100 000 во времяпролетных масс-спектрометрах. Однако малая частота ввода ионных пакетов в такие спектрометры (порядка 1 кГц) делает актуальной задачу увеличения их рабочего цикла, т. е. эффективности использования ионного пучка, производимого непрерывным источником. Наиболее эффективным способом, позволяющим достичь практически 100 % рабочего цикла, является применение преобразователей ионных пучков из непрерывных в импульсные на основе линейных ионных ловушек [5]. Однако такие преобразователи в настоящем позволяют получать временные протяженности ионных пакетов не менее 5 нс, что ограничивает достижение высоких значений разрешающей способности. Поэтому в высококачественных времяпролетных многоотражательных масс-спектрометрах предпочтение отдается ортогональным импульсным ускорителям [6, 7], в которых эта временная протяженность может быть в 2–3 раза меньше. Непрерывный пучок ионов, создаваемый источником, доставляется в ортогональный ускоритель с помощью газонаполненного квадрупольного или мультипольного интерфейса, в котором происходит пространственное сжатие пучка и уменьшение его энергоразброса.

Многоотражательные времяпролетные масс-спектрометры с ортогональным ускорением ионов, однако, обладают низким рабочим циклом, менее 1 %. Один из известных путей увеличения этого рабочего цикла заключается в применении схемы так называемого "пульсара", когда ионы из

непрерывного пучка сначала накапливаются в линейной ионной ловушке, а затем импульсно вводятся в ортогональный ускоритель [8]. Однако увеличение рабочего цикла в этом случае происходит за счет сокращения массового диапазона, принимаемого анализатором, поскольку скорость ионов, импульсно выталкиваемых из ловушки, зависит от массы ионов и ионы различных масс достигают ортогонального ускорителя в различные моменты времени. Кроме того, накопление ионов в ловушке в течение сравнительно большого времени (порядка 1 мс) приводит к увеличению объемного заряда в пакете ионов. Следствием этого являются, во-первых, потери трансмиссии ионов на пути от ловушки к ортогональному ускорителю, а во-вторых, уменьшение разрешающей способности анализатора из-за увеличения разброса скоростей ионов в ортогональном ускорителе и связанного с этим "расплывания" формируемых ускорителем ионных импульсов в масс-анализаторе.

Для того чтобы избавиться от нежелательных эффектов объемного заряда и в то же время сохранить свойство локального сжатия плотности ионного пучка на входе в ортогональный ускоритель, в настоящей работе предложен новый метод, заключающийся в периодической модуляции скорости непрерывного ионного пучка в газонаполненном квадрупольном транспортирующем канале путем приложения ускоряющего электрического поля вдоль оси канала. В этом случае в отличие от схемы "пульсара" ионы подвержены воздействию объемного заряда только в короткие периоды (несколько десятков микросекунд) на выходе из квадрупольного канала и по пути к ортогональному ускорителю.

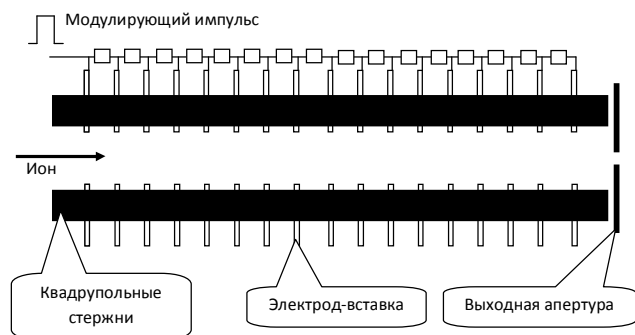


Рис. 1. Схема квадрупольного канала с электродами-вставками для создания продольного поля. Электроды-вставки соединены через резистивную цепочку

МОДУЛЯЦИЯ СКОРОСТИ НЕПРЕРЫВНОГО ИОННОГО ПУЧКА

Для того чтобы создать продольное электрическое поле внутри квадрупольного канала, в этот канал добавлен набор вставок, представляющих собой короткие (1 мм длиной) электроды, проникающие в зазоры между квадрупольными стержнями и схематически показанные на рис. 1. Набор таких вставок (или его часть длиной L) соединен с источником питания через цепочку резисторов, так что на него в определенные периоды времени могут подаваться линейно-распределенные потенциалы, создающие вдоль оси квадруполя квазилинейное поле с напряженностью $E = \Delta U / L$, где ΔU — разность потенциалов на оси квадруполя на длине L . В отсутствие такого поля квадруполь медленно заполняется ионным пучком с характерной скоростью порядка $v_0 \approx 100$ м/с, т. е. квадруполь длиной $L = 100$ мм заполняется за время $t_0 = L / v_0 \approx 1$ мс. Эти ионы свободно выходят из квадруполя, к выходной апертуре которого приложено небольшое вытягивающее напряжение. После заполнения квадруполя ионами на электроды-вставки подается импульсное напряжение, создающее модулирующее электрическое поле с напряженностью E на оптической оси. Это поле заставляет ионы двигаться вдоль квадруполя с некоторой увеличенной скоростью v_m , зависящей от величины поля, от давления газа и от подвижности ионов. При отсутствии заполнения ионами в этом случае транспортный канал освобождался бы за время $t_m = L / v_m$, т. е. в v_m / v_0 раз быстрее, чем в отсутствие модуляции. Таким образом, на выходе из квадруполя создается область плотности ионного пучка, увеличенной в $G = v_m / v_0$ раз. Эта об-

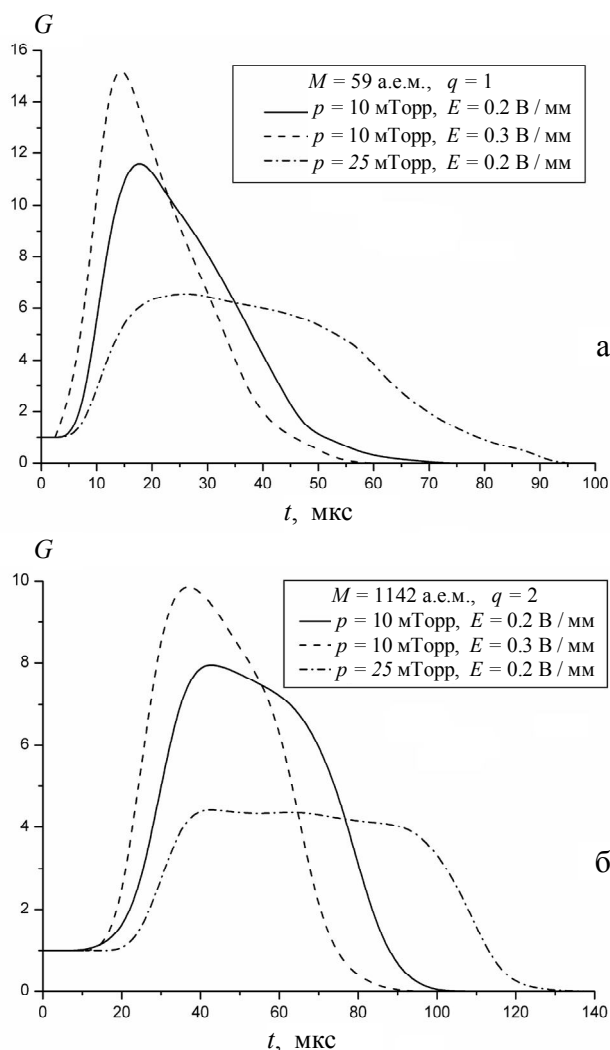


Рис. 2. Рассчитанные профили G ионного тока на выходе из квадруполя как функции времени.

Выходной ионный ток нормирован величиной непрерывного тока в отсутствие модуляции; дан для однозарядных ионов ($q = 1$, $M = 59$ а.е.м.) ацетона (а) и двухзарядных ионов ($q = 2$, $M = 1142$ а.е.м.) грамицидина (б) при различных давлениях буферного газа (воздуха) p и модулирующего электрического аксиального поля E

ласть перемещается в сторону ортогонального ускорителя, и по достижении его ионы из этой области импульсно вводятся в масс-анализатор. Теоретически увеличение рабочего цикла при такой схеме ввода может достигать G раз. Поскольку скорость v_m зависит от массы ионов, то и фактор G также является масс-зависимым.

Практический выбор длины L , на которой осуществляется модуляция скорости ионов, определяется условием полного заполнения этой длины между циклами ввода ионов в масс-анализатор.

Для оценки эффективности метода модуляции скорости ионов нами были рассчитаны профили плотности ионного пучка на выходе из квадрупольного транспортирующего канала. При расчете ион-молекулярного взаимодействия был использован метод, описанный в работе [9]. До включения модулирующего поля (в момент времени $t = 0$) ионы предполагались движущимися со средней скоростью $v_0 = 100$ м/с вдоль оси квадрупольного канала. На рис. 2 представлена зависимость от времени плотности ионного пучка для однозарядных ионов ацетона ($M = 59$ а.е.м.) и двухзарядных ионов грамицидина ($M = 1142$ а.е.м.) при различных давлениях воздуха и напряженности электростатического поля в канале. Длина модулирующей области предполагалась равной $L = 70$ мм. Как и следует ожидать, временная продолжительность области увеличенной плотности растет, а фактор G уменьшается с уменьшением напряженности модулирующего поля или с увеличением давления буферного газа из-за уменьшения скорости v_m .

Отметим, что, как и в методе "пульсара", области увеличенной плотности ионов пространственно расслаиваются в зависимости от массы иона при доставке ионов от квадрупольного канала до ортогонального ускорителя времяпролетного масс-анализатора. Как видно из рис. 2, некоторое расслоение имеет место уже непосредственно после выхода ионов из квадрупольного канала, поскольку ионам различных масс требуется различное время для набора равновесной скорости v_m в канале. Однако в отличие от метода "пульсар" области увеличенной плотности ионов могут быть сделаны перекрывающимися в окне ортогонального ускорителя за счет увеличения длины L или уменьшения модулирующего электрического поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА МЕТОДА МОДУЛЯЦИИ СКОРОСТИ ИОННОГО ТОКА

Для проверки эффекта модуляции ионного пучка на выходе из квадрупольного газонаполненного транспортирующего канала была создана экспериментальная установка на основе квадрупольной сборки длиной 100 мм с радиусом внутренней апертуры 7 мм. К этой сборке были добавлены 18 дополнительных электродов-вставок с поперечными сечениями, показанными на рис. 3. Толщина каждой вставки составляла 1 мм, а шаг между вставками 4 мм. В режиме заполнения квадрупольного канала между 1-й и 18-й вставками прикладывалась небольшая разность потенциалов 10 В. В режиме модуляции между 1-й и 18-й вставками прикладывалась разность потенциалов 100–150 В, т. е. длина области модуляции составляла $L = 68$ мм.

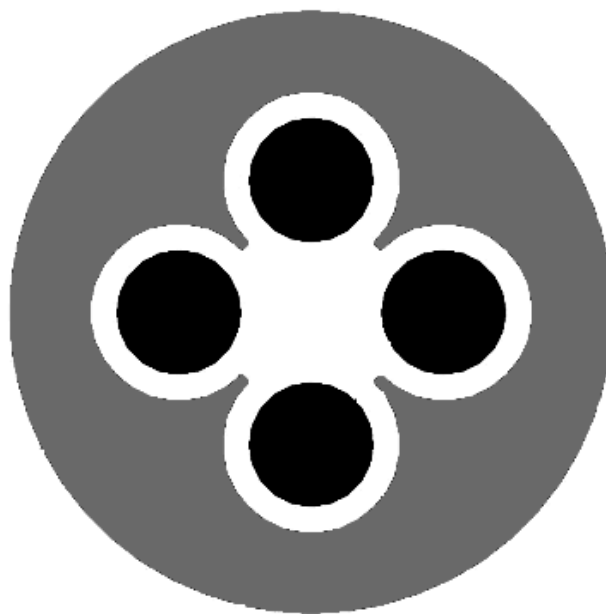


Рис. 3. Поперечное сечение квадрупольных стержней и электродов-вставок. Диаметр квадрупольных стержней 6 мм, диаметр вписанной апертуры квадрупольного канала 7 мм

Временные профили ионного тока регистрировались детектором, расположенным непосредственно за выходом из квадрупольного канала. В экспериментах использовался ток однозарядных ионов ацетона ($M = 59$ а.е.м.), создаваемый источником с ионизацией при атмосферном давлении (API), и двухзарядных ионов грамицидина ($M = 1142$ а.е.м.), создаваемых источником типа "электроспрей" (ESI). Типичные профили ионного тока приведены на рис. 4. Их продолжительности находятся в хорошем согласии с расчетными результатами (см. рис. 2), в то время как степень увеличения плотности ионного тока в эксперименте превышала величину $G = 10$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенная экспериментальная проверка предложенного в работе метода модуляции скорости ионного тока в газонаполненном квадрупольном транспортирующем канале показала, что этот метод может служить альтернативой известному методу "пульсар" для повышения на порядок величины рабочего цикла времяпролетных масс-спектрометров. Оценка влияния модуляции скорости ионного тока на диапазон масс, принимаемый

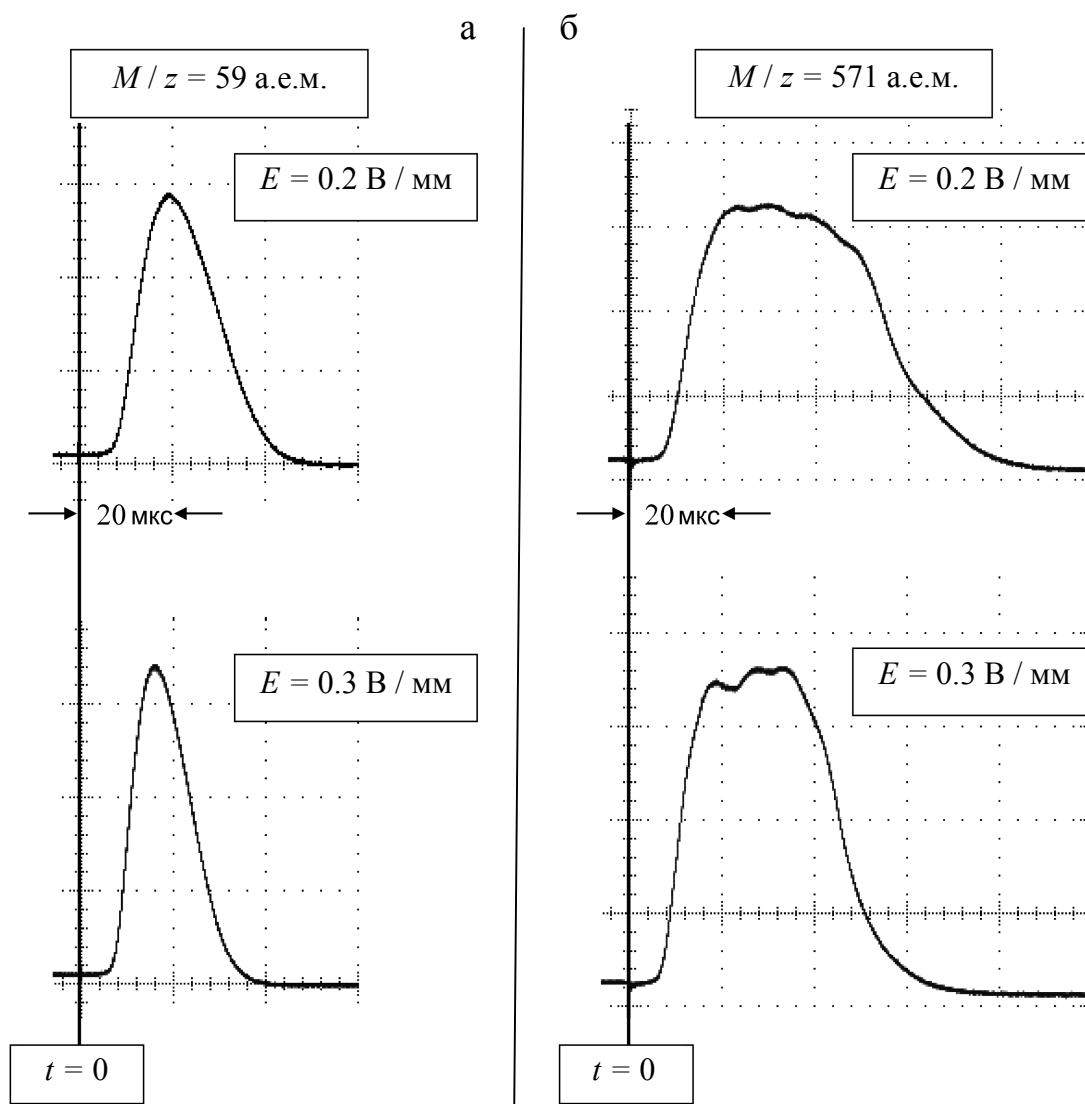


Рис. 4. Фрагменты осциллограмм, демонстрирующие временные профили ионного тока на выходе из квадрульного канала: для ионов ацетона (а) и грамицидина $C2^+$ (б) при двух значениях модулирующего электрического поля E

времяпролетным анализатором, а также на разрешающую способность и массовую точность измерений требует дальнейшего экспериментального исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wollnik H., Casares A. An Energy-Isochronous Multi-Pass Time-of-Flight Mass Spectrometer Consisting of Two Coaxial Electrostatic Mirrors // Int. J. Mass Spectrom. 2003. V. 227, N 2. P. 217–222.
2. Toyoda M., Okumura D., Ishihara M., Katakuse I. Multi-Turn Time-of-Flight Mass Spectrometers with Electrostatic Sectors // J. Mass Spectrometry. 2003. V. 38, N 11. P. 1125–1142.
3. Yavor M., Verentchikov A., Hasin Ju., et al. Planar Multi-Reflecting Time-of-Flight Mass Analyzer with a Jig-Saw Ion Path // Physics Procedia. 2008. V. 1, N 1. P. 391–400.
4. Satoh T., Sato T., Tamura J. Development of a High-Performance MALDI-TOF Mass Spectrometer Utilizing a Spiral Ion Trajectory // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2007. V. 18, N 7. P. 1318–1323.

5. Веренчиков А.Н., Козлов Б.Н., Явор М.И. и др. Газонаполненная линейная квадрупольная ловушка с аксиальным выбросом как источник для многоотражательного времяпролетного масс-спектрометра // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 2. С. 95–111.
6. Dodonov A.F., Chernushevich I.V., Dodonova T.F., et al. Method and Device for Continuous-Wave Ion Beam Time-of-Flight Mass Spectrometric Analysis. Patent WO9103071, 1991.
7. Guilhaus M., Selby D., Mlynski V. Orthogonal Acceleration Time-of-Flight Mass Spectrometry // Mass Spectrom. Rev. 2000. V. 19, N 2. P. 65–107.
8. Dresch T., Gulcicek E., Whitehouse E.C. Ion Storage Time-of-Flight Mass Spectrometer. Patent US6020586, 2000.
9. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н. и др. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадрупольа // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 17.07.2009.

ION VELOCITY MODULATION IN THE INTERFACE OF A TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER WITH ORTHOGONAL ACCELERATION

**A. N. Verentchikov, M. Z. Muradymov, M. A. Gavrik,
M. I. Yavor, I. V. Kurnin, D. N. Alexeev**

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

New method of velocity modulation of the ion beam in a gas-filled transporting interface of a time-of-flight mass spectrometer, aimed at increase of its duty cycle, is proposed, theoretically investigated and experimentally tested.

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