

УДК 621.384.668.8: 537.534.1/.8

© А. Н. Арсеньев, М. А. Гаврик, М. З. Мурадымов, А. А. Каюмов

ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ ТРАНСПОРТИРОВКИ ИОННЫХ ПОТОКОВ В ЭЛЕКТРОГАЗОДИНАМИЧЕСКИХ ПОЛЯХ ИЗ ОБЛАСТИ С АТМОСФЕРНЫМ ДАВЛЕНИЕМ В ОБЛАСТЬ ВЫСОКОГО ВАКУУМА МАСС-АНАЛИЗАТОРА

В работе приведены результаты исследований системы транспортировки ионных пучков, образованных при атмосферном давлении, в высоковакуумную область масс-анализатора. Исследована радиочастотная транспортирующая система с использованием двух квадрупольей с системой дифференциальной отстройки, работающая при существенно различных давлениях остаточного газа. Показаны возможность управления ионным током при давлении порядка 1–5 Торр и транспортировка в охлаждающем радиочастотном квадруполье при давлении порядка нескольких (1–10) мТорр. Проведен анализ экспериментальных данных, подтверждающий эффективность использования такой системы.

Кл. сл.: масс-спектрометрия, ионизация при атмосферном давлении, транспортировка ионов

ВВЕДЕНИЕ

Одним из широко распространенных методов анализа в биомедицинских приложениях в настоящее время является масс-спектрометрия с источником ионов типа электроспрей. При этом сам процесс ионообразования происходит при атмосферном давлении, а разделение ионов детектируемого вещества по массам — при вакууме не хуже 10^{-5} Торр. Существенным фактором при этом остается высокая чувствительность метода как одна из важнейших характеристик масс-спектрометрического анализа. При использовании существующих систем транспортировки ионов из источника в анализатор потери ионного тока составляют 6–8 порядков, что значительно снижает чувствительность анализа в целом. При этом значительная часть потерь ионов (2–3 порядка) происходит при переходе из атмосферной области в первую ступень системы дифференциальной отстройки (СДО). Это обстоятельство заставляет искать новые способы повышения эффективности транспортировки ионов.

Исторически первые системы транспортировки ионов из атмосферы в вакуум представляли собой по сути классические генераторы молекулярного пучка уменьшенных размеров с одной ступенью СДО, дополненные возможностью постоянного электрического полевого воздействия на ионную составляющую [1]. Существенным недостатком такой системы являлся низкий коэффициент пропускания — большие потери ионов, связанные с

невозможностью воздействовать электрически на ионы, "вмороженные" в довольно плотный газ, который в свою очередь расширяясь также уменьшает плотность ионного пучка и увеличивает угловое расхождение. Применение еще одной ступени СДО [2] с использованием во второй ступени электростатической ионной оптики не привело к существенному увеличению ионного тока непрерывного пучка, поступающего в масс-анализатор.

Существенным прорывом в увеличении транспортировки ионного пучка низкой энергии (единицы электрон-вольт) стало применение радиочастотной квадрупольной (РЧ) фокусировки ионного пучка при давлениях порядка единиц мТорр во второй области СДО [3, 4]. Радиочастотное удержание ионного пучка на оси квадруполья в сочетании со столкновением с нейтральными молекулами газа и передачей им части кинетической энергии приводит к охлаждению и радиальному сжатию, что в свою очередь существенно улучшает как трансмиссию пучка из источника, так и параметры ионного пучка на входе в анализатор. Диаметр сформированного ионного пучка на выходе из радиочастотного транспортирующего квадруполья удается уменьшить примерно до 1 мм, энергетический разброс при этом составляет единицы электрон-вольт [4, 5]. Фазовый объем ионного пучка значительно уменьшается (с минимальными потерями ионов), что позволяет получить значительный выигрыш как в чувствительности прибора (в 10–100 раз), так и в его разрешающей способности [6–8]. Тем не менее эффективность

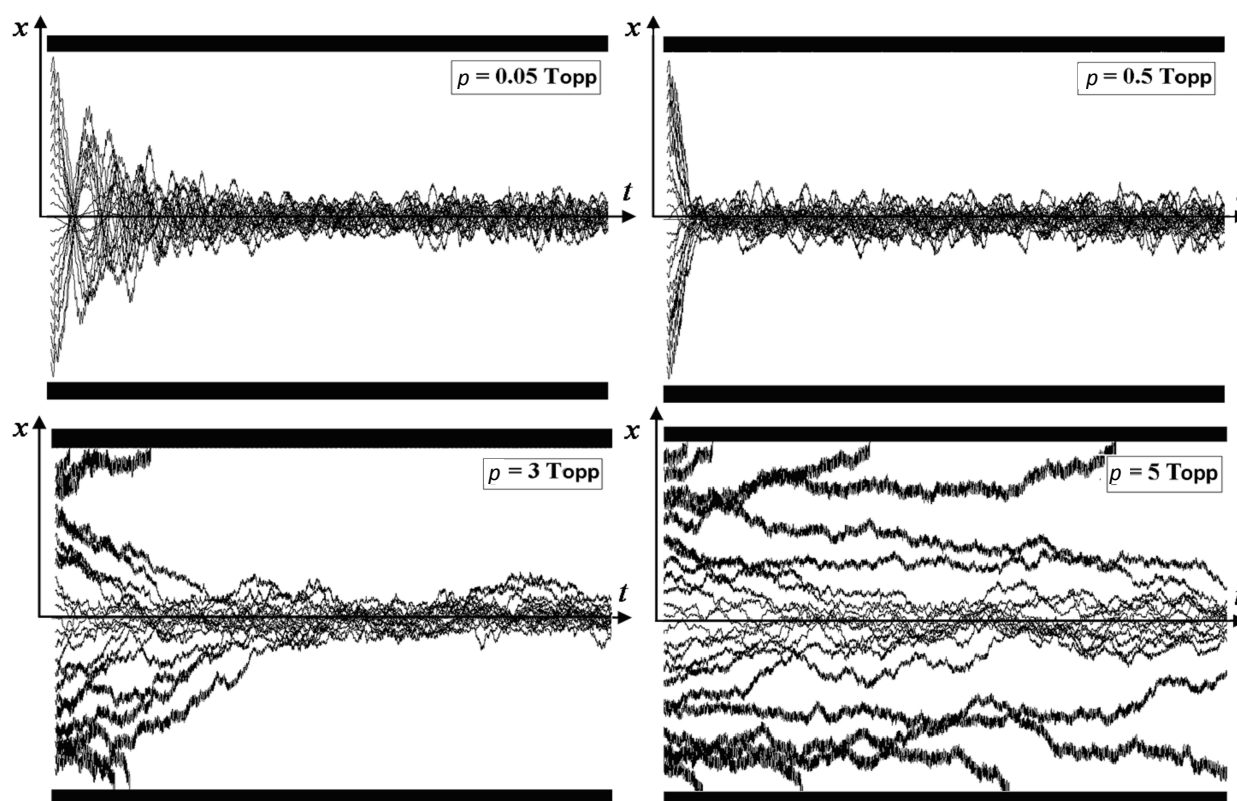


Рис. 1. Зависимости координаты x от времени для ионов массы 1000 а. е. м., стартующих с тепловой скоростью с различных радиальных положений в радиочастотном квадруполе с радиусом апертуры $r_0 = 2.5$ мм и параметрами радиочастотного поля $V = 100$ В и $f = 1$ МГц. Полное время движения составляет 0.8 мс; черные горизонтальные линии отмечают границы квадруполя [11]

транспортировки в первой ступени СДО при давлениях 1–5 Торр с использованием только электростатической фокусировки остается низкой. Повышение эффективности возможно при использовании радиочастотных устройств при таких давлениях, что проиллюстрировано в работах [9, 10].

Теоретически особенности транспортировки ионных пучков в газонаполненных радиочастотных квадруполях на промежуточных давлениях исследовались в работе [11]. Расчеты, проведенные в данной работе, выявили специфические эффекты, возникающие в рассматриваемом диапазоне давлений газа: эффект существенного улучшения устойчивости движения ионов малых масс и радиальную ограниченность области фокусировки ионов. Результаты численных экспериментов представлены на рис. 1. Приведенные результаты показывают, что в газонаполненных радиочастотных квадрупольных проводниках на промежуточных давлениях существует радиальная граница области фокусировки ионов, сужающаяся при увеличении давления газа. В расчетах не учитывалось движение газа вместе с ионами в квад-

рупольном проводнике. Также стоит отметить наличие эффекта квазиабсолютной устойчивости движения ионов малых масс [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования характеристик газодинамического интерфейса с использованием радиочастотного транспортирующего квадруполя в первой ступени СДО с давлением 1–5 Торр проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рис. 2.

Транспортировка ионов в первой области СДО осложнена большим градиентом давления от атмосферного до фонового и большой плотностью газа, соответствующей движению в сплошной среде, а следовательно, "вмороженностью" ионной составляющей в газодинамический поток. Разогнанный до сверхзвуковых скоростей поток газа на выходе из сопла, взаимодействуя с элементами ионной оптики, образует скачки уплотнений, в частности на торце радиочастотного транспортирующего квадруполя.

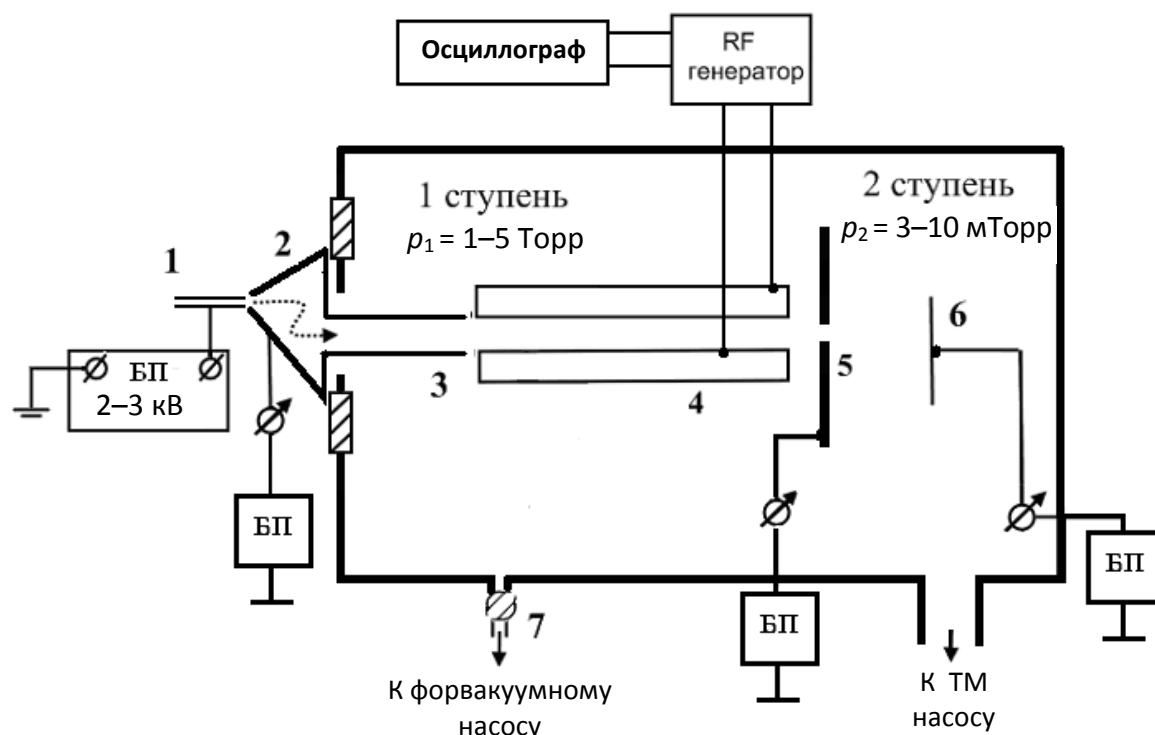


Рис. 2. Схема экспериментальной установки.

1 — игла или капилляр; 2 — сопло; 3 — трубка; 4 — квадруполь (РЧ проводник); 5 — диафрагма; 6 — коллектор; 7 — вакуумный клапан; БП — блок электропитания

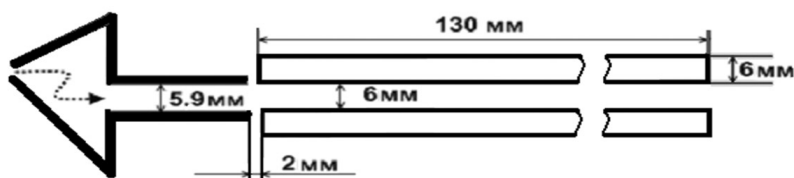


Рис. 3. Геометрические размеры и взаимное расположение квадруполя и выходной трубки сопла

Совокупность этих факторов приводит к большим потерям ионного тока и его неуправляемому рассеянию вместе с газом-носителем.

В настоящей работе было применено оригинальное решение этой проблемы: между соплом и первым радиочастотным квадруполем в первой ступени СДО была установлена трубка (рис. 3). При таком решении ламинарный поток газа с "вмороженными" ионами без возмущений попадает в область воздействия радиочастотного поля первого транспортного квадруполя, при этом газ откачивается между стержнями квадруполя, а ионы подхватываются высокочастотным полем и при уменьшении плотности газа по ходу течения начинают удерживаться радиочастотным полем в соответствии с вышеприведенными теоретическими расчетами.

В эксперименте использовались для сравнения два источника ионов: с ионизацией при атмосферном давлении "электроспрей" — ESI и с химической ионизацией при атмосферном давлении — APCI. Расстояние между иглой (капилляром) и соплом составляло 3–5 мм для источника ионов APCI и 3–10 мм для источника ESI. Ток разряда во всех экспериментах поддерживался на уровне не более 1 мкА. Квадруполь располагался соосно с трубкой. Расстояние между торцами трубки и квадрупольной сборки первоначально составляло 2 мм. Диаметр стержней квадруполя и его вписанный диаметр составляют 6 мм. Длина квадруполя 130 мм. Внутренний диаметр трубки 5.9 мм.

Радиочастотное поле задавалось резонансным генератором с частотой напряжения 1 МГц и максимальной амплитудой 300–310 В. Выбор частоты

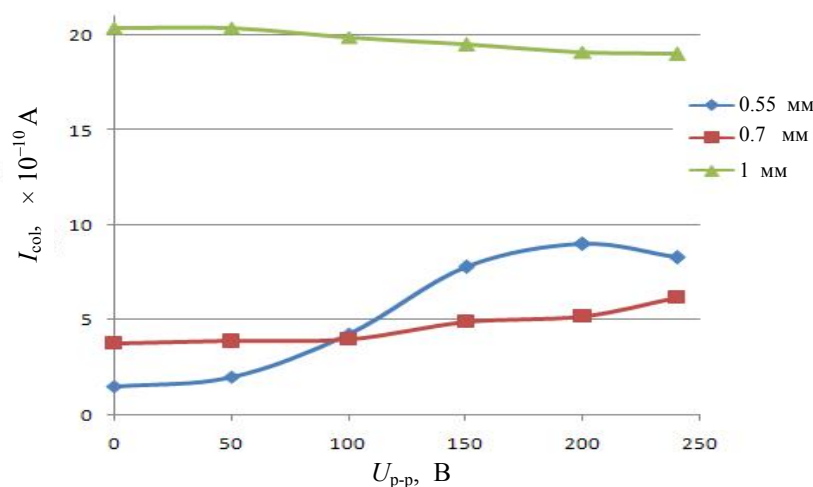


Рис. 4. Зависимость коллекторного тока I_{col} от амплитуды радиочастотного напряжения U_{p-p} для трех диаметров входного отверстия сопла

Табл. 1. Коэффициенты РЧ-фокусировки ионного пучка в зависимости от диаметра сопла

Диаметр сопла, мм	I_{min} , $\times 10^{-10}$ А	I_{max} , $\times 10^{-10}$ А	Коэффициент РЧ-фокусировки, I_{max}/I_{min}	p_1 , Торр	p_2 , 10^{-2} Торр
0.55	1.5	9	6.00	2.8	3.2
0.7	3.8	6.2	1.63	4.6	3.6
1	19	20	1.05	9.5	4.4

обусловлен результатами численных расчетов [11], подтверждающими устойчивость движения ионов на промежуточных давлениях (рис. 1). Максимальная амплитуда РЧ-напряжения ограничена возможностью возникновения электрического пробоя. Форма, частота и амплитуда РЧ-напряжения контролировались с помощью цифрового осциллографа Tektronix DPO3032. За квадруполем расположена диафрагма 5 с диаметром отверстия 2 мм (рис. 2). Напряжения на диафрагме изменялись от -50 до 100 В. За диафрагмой находился коллектор, представляющий собой медную пластину, на которую подавалось отрицательное напряжение для повышения эффективности сбора ионов.

Во время эксперимента измерялись величины токов, проходящих на сопло, стержни квадруполь, диафрагму и коллектор. Токовые измерения производились при помощи электрометрических усилителей, развязанных от земли. Измерялись токи в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-11} А на электродах, запитанных рабочими напряжениями. При измерении тока на стержнях квадруполь его отключали от РЧ-генератора, к стержням подключался электрометрический усилитель, и на них подавалось от-

рицательное напряжение, а на первую диафрагму подавалось запирающее напряжение. Откачка первой ступени производилась механическим насосом производительностью 12 л/с, а второй ступени — турбомолекулярным насосом с производительностью 250 л/с. Давление в первой ступени регулировалось за счет изменения диаметра сопла и степени открытия клапана 7 (рис. 2).

В ходе экспериментов была определена оптимальная геометрическая конфигурация элементов системы транспортировки — сопла, скиммера и диафрагм, — а также определены оптимальные значения давления остаточного газа.

На рис. 4 представлена зависимость коллекторного тока от амплитуды РЧ-поля для трех диаметров входного отверстия сопла: 0.55, 0.7, 1 мм. Частота РЧ-напряжения — 1 МГц.

Как несложно заметить, для сопла диаметром 1 мм мы получаем значительный выигрыш коллекторного тока по сравнению с меньшим диаметром. Однако в этом случае весь ток переносится спутным газом и теряется возможность управлять ионным пучком при помощи РЧ-поля. Следовательно, смысла в использовании квадруполь нет. Также в данном случае нагрузка по откачке газа

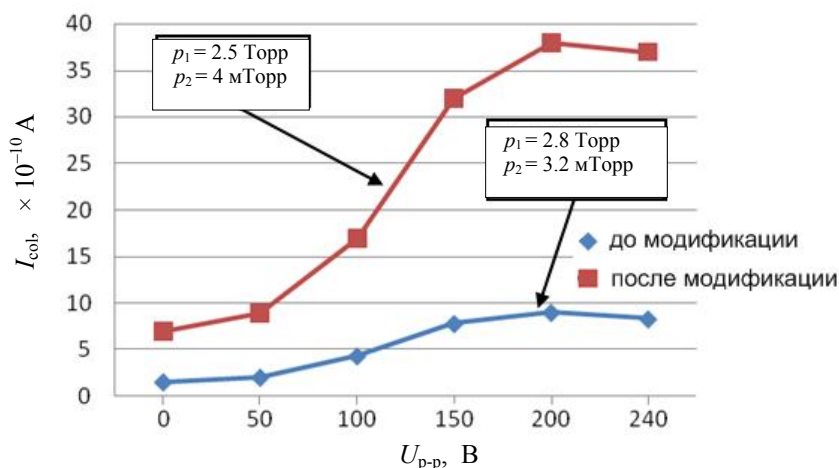


Рис. 5. Зависимость коллекторного ионного тока I_{col} от амплитуды РЧ-напряжения U_{p-p} до и после модификации выходной трубки сопла с диаметром 0.55 мм

Табл. 2. Расчет коэффициентов РЧ-фокусировки

Конфигурация	$I_{min}, \times 10^{-10}$ А	$I_{max}, \times 10^{-10}$ А	Коэффициент РЧ-фокусировки, I_{max} / I_{min}
До модификации	1.5	9	6.00
После модификации	7	39	5.57

во второй ступени слишком велика. Для сопла 0.7 мм доступной в данных условиях амплитуды РЧ-поля не хватает для выхода на максимум фокусировки пучка. Как отмечалось выше, амплитуда РЧ-поля ограничена возможностью возникновения электрического пробоя. Максимальный ток на коллектор и РЧ-фокусировка для сопла 0.55 мм превышают таковые для сопла 0.7 мм. Таким образом, сопло с диаметром входного отверстия 0.55 мм создает оптимальные условия для РЧ-фокусировки (табл. 1). Коэффициент РЧ-фокусировки равен отношению максимального значения ионного тока при включенном РЧ-напряжении к значению ионного тока при отключенном РЧ-напряжении.

Для уменьшения возмущения ламинарного потока на входе в первый квадруполь и улучшения фокусировки пучка выходная трубка сопла была вплотную придвинута к торцу радиочастотного квадруполя в первой ступени откачки, что позволяет сформировать устойчивый газовый поток на входе в первую ступень. Зависимости ионного тока при радиочастотной фокусировке в первой ступени откачки до и после модификации выходной трубки сопла приведены на рис. 5. Данная модификация позволяет увеличить значение тока, пропускаемого через первую ступень, в 4 раза при

незначительном уменьшении коэффициента РЧ-фокусировки (табл. 2).

На следующем этапе исследовались характеристики всей системы транспортировки ионного потока (два транспортирующих радиочастотных квадруполя). Первый квадруполь запитывался генератором с возможностью перестройки частоты от 0.5 до 1.5 МГц и максимальной амплитудой РЧ-напряжения до 500 В. Второй квадруполь — генератором фиксированной частоты 5 МГц и амплитудой РЧ-напряжения до 2 кВ. Столь существенная разница параметров электропитания квадруполей обусловлена влиянием разных рабочих давлений в этих квадруполях. Первый квадруполь работает в области промежуточных давлений (1–5 Торр), в которой, как отмечалось ранее, наблюдается "квазиабсолютная" устойчивость движения ионов в радиочастотном квадрупольном поле, ограниченная только значением массы молекул буферного газа. Это позволяет снизить частоту РЧ-поля до 1 МГц, не сужая массовый диапазон пропускания данного квадруполя, что в свою очередь позволяет эффективно использовать РЧ-напряжение с амплитудой до 300–350 В. Второй квадруполь работает на форвакуумных давлениях (3–30 мТорр). Для сохранения широкого массового

Табл. 3. Значения ионных токов для электрогазодинамической системы транспортировки с одним и двумя квадрупольными для разных источников ионов

Источник АРСІ				
Конфигурация	Ток на сопло, А	Ток во второй ступени СДО, А	Ток на выходе из второй ступени, А	Ток на коллектор за ортогональным ускорителем, А
Один квадруполь	1×10^{-6}	6.5×10^{-10}	—	7.2×10^{-12}
Два квадрупольа	1×10^{-6}	3.9×10^{-9}	2×10^{-9}	3×10^{-11}
Источник ESI				
Один квадруполь	1×10^{-6}	6×10^{-11}	—	2.5×10^{-12}
Два квадрупольа	1×10^{-6}	1×10^{-9}	5×10^{-10}	2.5×10^{-11}

окна необходимо поднимать частоту поля до 5 МГц, а его амплитуду до 2 кВ. В эксперименте проводилась оптимизация работы системы транспортировки в целом путем варьирования рабочей частоты квадрупольей и давления в первом квадруполье и втором квадруполье.

Для подтверждения эффективности работы модифицированной системы транспортировки, включающей в себя два радиочастотных квадрупольа (один при давлении несколько Торр, другой — при давлении несколько мТорр), было проведено сравнение с системой транспортировки с одним радиочастотным квадрупольем при давлении остаточных газов несколько мТорр. Сравнение проводилось путем измерения ионных токов в различных частях систем транспортировки при оптимальных параметрах электропитания и давления. Результаты измерений приведены в табл. 3. Как видно, эффективность системы транспортировки через первую ступень СДО поднята в 5 раз для источника типа АРСІ и примерно в 16 раз для источника типа ESI, а значение тока, собираемого на коллектор, — в 4 и 10 раз соответственно. При этом общие потери ионного тока при прохождении через систему газодинамической транспортировки с двумя квадрупольями составляют примерно $3 \cdot 10^5$.

ВЫВОДЫ

Экспериментально подтверждена эффективность использования радиочастотного квадрупольа на промежуточном давлении (1–5 Торр) в первой ступени электрогазодинамической системы транспортировки ионов.

В результате использования предложенной двухкаскадной квадрупольной системы транспортировки ионов и ее оптимизации эффективность

транспортировки через первую ступень СДО была поднята в 5 раз для источника ионов АРСІ и примерно в 16 раз для источника ионов ESI, а значение тока, собираемого на коллектор, — в 4 и 10 раз соответственно. При этом потери ионного тока через модифицированную исследованную систему транспортировки составляют примерно $3 \cdot 10^5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении — метод масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ // ДАН, сер. физ.-хим. 1984. Т. 277, № 2. С. 379–384.
2. Fenn J.B., Craig M.W., Dreyer R.N., Yamashita M. Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers // Anal. Chem. 1985. V. 57, N 3. P. 675–679.
3. Douglas D.J., French J.B. Collisional focusing effects in radio frequency quadrupoles // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1992. V. 3. P. 398.
4. Мурадымов М.З., Кириллов С.Н., Курнин И.В. и др. Измерение характеристик ионного пучка на выходе из газонаполненного квадрупольа // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 3. С. 59–67.
5. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н. и др. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадрупольа // Научное приборостроение. Т. 15, № 3. С. 40–53.
6. Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Хасин Ю.И. Простая качественная модель время-пролетного масс-спектрометра // Научное приборостроение. 2002. Т. 12, № 4. С. 63–69.
7. Dodonov A.F., Kozlovsky V., Loboda A. et al. A new technique for decomposition of selected ions in molecule ion reactor coupled with ortho-time-of-flight mass spectrometry // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1997. V. 11. P. 1649.
8. Явор М.И., Веренчиков А.Н. Сравнительный анализ

- многопроходных времяпролетных масс-анализаторов на основе зеркал и секторных полей // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 3. С. 21–30.
9. *Koslovsky V., Fuhrer K., Tolmachev A. et al.* Cooling of direct current beams of low mass ions // *Int. J. Mass Spectrom.* 1998. V. 181. P. 27–30.
 10. *Kelly R.T., Tolmachev A.V., Page J.S. et al.* The ion funnel: theory, implementations, and applications // *Mass Spectrom. Reviews.* 2010. V. 29. P. 294–312.
 11. 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.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Контакты: Каюмов Алексей,
kayumovaleksei@mail.ru

Материал поступил в редакцию 3.09.2010.

RESEARCHES AND OPTIMIZATION OF THE TRANSPORTATION SYSTEM OF IONIC STREAMS IN ELECTRIC-GAS-DYNAMIC FIELDS FROM AREA WITH ATMOSPHERIC PRESSURE IN AREA OF HIGH VACUUM OF THE MASS ANALYZER

A. N. Arseniev, M. A. Gavrik, M. Z. Muradymov, A. A. Kayumov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

In this work the results of researches of the transportation system of the ionic bunches are presented. The ions were being formed at atmospheric pressure and transported to high-vacuum area of the mass analyzer by the transportation system. The radio-frequency transporting system working at essentially different pressure of residual gas is investigated. This system works with use of two quadruples with the system of the differential pumping out. The possibility of ionic current control at pressure of the order of 1–5 Torr is shown. The possibility of ion transportation in cooling radio-frequency quadruple at pressure of the order of several 1–10 mTorr is also shown. The analysis of experimental data confirming efficiency of use of such system is carried out.

Keywords: mass spectrometry, atmospheric pressure ionization, ion transporting