

УДК 621.384.668.8: 537.534.1/8

© А. Н. Веренчиков, Б. Н. Козлов, М. И. Явор,  
А. С. Труфанов, Д. В. Никитина

## ГАЗОНАПОЛНЕННАЯ ЛИНЕЙНАЯ КВАДРУПОЛЬНАЯ ЛОВУШКА С АКСИАЛЬНЫМ ВЫБРОСОМ КАК ИСТОЧНИК ДЛЯ МНОГООТРАЖАТЕЛЬНОГО ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

Для сочетания многоотражательного времяпролетного масс-спектрометра (МО-ВПМС) с непрерывными источниками ионов, такими как электроспрей, предложена схема накопления ионов в ловушке в промежутках между редкими импульсами ускорителя. В настоящей работе в качестве накопителя ионов предлагается газонаполненный сегментный квадруполь с радиочастотным улавливанием и аксиальным выбросом. Проведены расчеты такого накопителя и рассмотрены процессы захвата, столкновительного охлаждения и импульсного выброса ионов. Экспериментальные исследования накопителя показали практически полное преобразование непрерывного ионного пучка в импульсный и возможность долговременного (до нескольких секунд) удерживания ионов. Удовлетворительные параметры пучка достигаются при достаточном охлаждении (определяемом временем нахождения и давлением в ловушке, более 5 мс×мторр), малом давлении газа (не более 1 мторр), что позволяет избежать рассеивающих столкновений, и при малой нагрузке ловушки (менее 100 000 зарядов). Комбинация этих требований ограничивает полный ток пучка до 3 пА, при котором ионный поток может быть конвертирован в импульсы минимальной длительности.

### ВВЕДЕНИЕ

Непрерывные источники ионов с мягкой ионизацией лабильных соединений успешно применяются в различных масс-спектрометрических приборах для решения задач биотехнологии и медицины [1]. К таким источникам можно, например, отнести электроспрей-источники (ESI-electrospray ionization) [2–6] и лазерные источники с матричной ионизацией при высоком давлении (gaseous MALDI — matrix assisted laser desorption and ionization) [7, 8]. Развитие различных методов преобразования непрерывных пучков в импульсные привело к созданию целого семейства времяпролетных приборов в сочетании с мягкими методами ионизации. Времяпролетная техника существенно повысила производительность, чувствительность, разрешение и массовую точность анализов и привела к бурному внедрению масс-спектрометрии в биотехнологии и медицине [1, 9]. Недавно введенные многоотражательные масс-спектрометры (МО-ВПМС) с полным диапазоном масс [10–16] являются особенно привлекательными для биотехнологических приложений. Ожидается, что такие спектрометры позволят значительно повысить разрешение и массовую точность анализа, а значит, и специфичность идентификации соединений в сложных смесях.

Наиболее успешным методом стыковки непрерывных источников ионов с ВПМС явился метод

ортогонального ускорения [17–22]. Однако этот метод плохо совместим с многоотражательными масс-спектрометрами, поскольку скважность импульсов резко падает при существенном увеличении времени пролета и эффективность преобразования пучка в импульсы падает ниже 1 %.

Для улучшения коэффициента использования ионного пучка было предложено использовать ионные накопители [10]. Схема накопления в ловушках применялась и раньше. Медленная модуляция на выходе ионного гида [23] применялась для повышения чувствительности в ортогональных ВПМС. Накопление и экстракция ионов непосредственно в ВПМС продемонстрированы в работах [23–26] на примере трехмерной ионной ловушки Пауля. Показано, что параметры эжектированного ионного пучка приближаются к требованиям ВПМС. Реализация требует целого ряда предосторожностей, таких как поддержание умеренного давления газа (порядка 1 мторр гелия во избежание рассеяния), выключение радиочастотного импульса в фиксированной фазе РЧ-поля перед выбросом ионов, балансирование амплитуд выталкивающего и вытягивающего импульсов, ограничение времени накопления и так далее. Однако наиболее неблагоприятным эффектом была низкая эффективность захвата ионов в 3D-ловушку, которая составляла лишь несколько процентов. Эффективность ввода в ловушку улучшена в схеме [27, 28] при импульсном вводе ионов

в ловушку (например, из источника МАЛДИ) и нарастании амплитуды РЧ-поля. Эффективность захвата улучшена за счет импульсного включения РЧ-поля в момент инжекции пакета ионов [29], а благодаря инжекции из линейной ловушки в 3D-ловушку схема стала применимой и для непрерывных ионных источников [30]. Мгновенное включение РЧ-поля представляет существенные технические сложности, если только в качестве РЧ-сигнала не использован прямоугольный меандр, создаваемый генератором импульсов [30, 31].

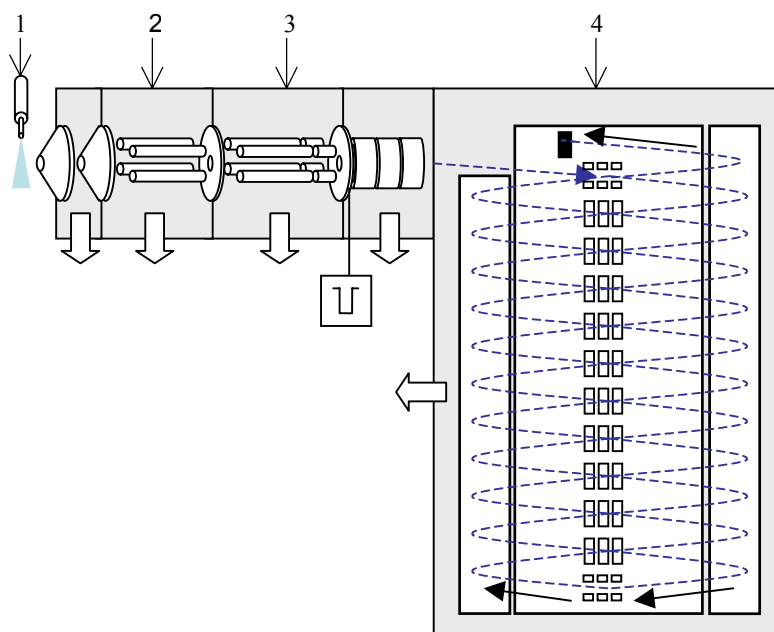
С введением линейных и гибридных ловушек [32–37] было показано, что ввод ионов в ловушку существенно упрощается, если она сформирована за счет слабого продольного электростатического барьера. Такая схема успешно применялась для введения ионного пакета в орбитальную электростатическую ловушку, названную "орбитрэп" [36]. В гибридной аксиальной ловушке накапливалось до 1 миллиона ионов. Ионы выбрасывались с частотой 1 Гц за счет импульсов, приложенных к запирающему электроду на конце ловушки. В результате формировался приблизительно 50–100-наносекундный пакет ионов, совместимый с требованиями импульсного ввода ионов в "орбитрэп".

В настоящей работе исследуется возможность

применения гибридных ловушек с аксиальным выбросом ионов для задач накопления ионов и ввода импульсных пакетов в многопролетные масс-спектрометры. Промоделированы и исследованы процессы улавливания и удержания ионов в ловушке, рассчитаны и измерены характеристики эжектированного пучка.

## ИССЛЕДУЕМАЯ СИСТЕМА

Исследуемая газонаполненная линейная ловушка с аксиальным выбросом ионов является ключевым элементом для преобразования непрерывного пучка, формируемого ионным источником, в последовательность коротких импульсов с параметрами, необходимыми для многоотражательного времяпролетного анализатора. Комбинация непрерывного источника ионов, линейной ловушки и многоотражательного масс-анализатора схематически представлена на рис. 1. Типичный многоотражательный времяпролетный масс-анализатор, работающий без ограничения диапазона масс (т. е. без замкнутых циклов ионных траекторий), описан в работах [11–16]. Такой анализатор позволяет достичь длины ионной траектории порядка  $L = 20$  м. При энергии иона  $K = 2$  кэВ



**Рис. 1.** Схема многопролетного масс-спектрометра с импульсным накопителем. Обозначения: 1 — источник ионов ESI, 2 — транспортный интерфейс, 3 — ловушка с аксиальным выбросом, 4 — многоотражательный времяпролетный масс-спектрометр [11–16]

и массе  $m = 1000$  а.е.м. время пролета ионом этой длины составляет  $T = 1$  мс. Для достижения разрешающей способности анализатора по массе  $R_m = 50\,000$  ширина временного пика на детекторе должна составлять  $\Delta t = 10$  нс. Представим указанную ширину как  $\Delta t = \sqrt{\Delta t_0^2 + \Delta t_a^2}$ , где ширина временного пика во временном фокусе детектора  $\Delta t_0$  и абберационное уширение пика  $\Delta t_a$  примерно равны друг другу и составляют по 7 нс. Расчет ионно-оптических свойств многоотражательного времяпролетного анализатора в [11] показывает, что приведенная величина  $\Delta t_a$  достигается в анализаторе при фазовом объеме входного пучка, характеризуемом следующими параметрами: диаметр пучка 2 мм, угловой разброс в пучке  $0.7^\circ$ , относительный энергоразброс 7 %. Таким образом, источник ионов для многоотражательного времяпролетного масс-анализатора должен накапливать ионы в течение времени порядка 1 мс и формировать импульсы ионов длительностью не более 7 нс с фазовым объемом, не превышающим вышеуказанного.

Газонаполненная линейная квадрупольная ловушка сформирована на конце квадрупольного транспортного канала (рис. 1). Электроды ловушки представляют собой продолжения стержней квадрупольного канала, отделенные узким зазором от транспортного квадрупольного канала. На эти электроды помимо квадрупольного радиочастотного возбуждения подается также постоянный отрицательный потенциал. С торца к ловушке примыкает вытягивающий электрод с узким отверстием для выброса ионов. В режиме накопления ионов на вытягивающий электрод подано небольшое запирающее напряжение, а экстракция ионов осуществляется подачей на этот электрод отрицательного потенциала. За вытягивающим электродом расположена фокусирующая пучок линзовая система.

В настоящей работе параметры ионных пакетов анализировались на выходе линейной ловушки. Для определения временных характеристик пакетов использовался короткий участок дрейфа с длиной, соответствующей положению временной фокусировки.

## ТЕОРИЯ

### Метод моделирования

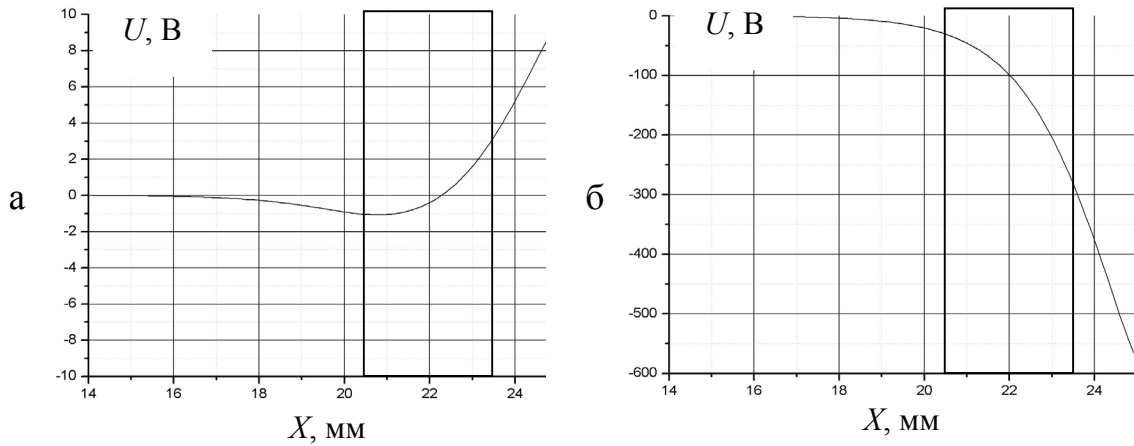
Численное моделирование проводилось с помощью программы SIMION 7.0 [38]. Переменные поля и газовые столкновения задавались с помощью дополнительной программы, в которой блок столкновений позволяет разыгрывать случай-

ные столкновения ионов с молекулами газа. Распределение скоростей молекул газа — максвелловское. Сечения столкновения и углы рассеяния определяются по модели твердых сфер с поправкой на поляризационное взаимодействие. В типичном расчете старт ионов производится с малой (1–3 эВ) энергией в начале транспортного квадрупольного канала, что соответствует импульсному вводу ионов через входной скиммер. Ионы, находящиеся в линейной ловушке, непрерывно испытывают радиальное поджатие за счет радиочастотного поля. Со временем дрейф, диффузия и охлаждение ионов в газовых столкновениях приводят к захвату ионов в продольной потенциальной яме, создаваемой провалом постоянной составляющей на стержневых насадках и запирающим потенциалом на выходной диафрагме. После релаксации ионов в результате нескольких сотен столкновений включается вытягивающий потенциал и ионы экстрагируются в пространство прямопролетного масс-спектрометра. В расчетах рассматриваются пространственные, энергетические и временные распределения ионного ансамбля (из нескольких тысяч частиц) как в самой ловушке, так и на детекторе ВПМС. При расчете влияния объемного заряда использован встроенный алгоритм программы SIMION. Рассматривается одновременное движение и электростатическое взаимодействие нескольких десятков или сотен крупных многозарядных частиц (от 1 до 10 000 зарядов на частицу). При столкновении частицы рассматриваются как шары с равномерным объемным распределением заряда, что снижает жесткость взаимодействия крупных частиц.

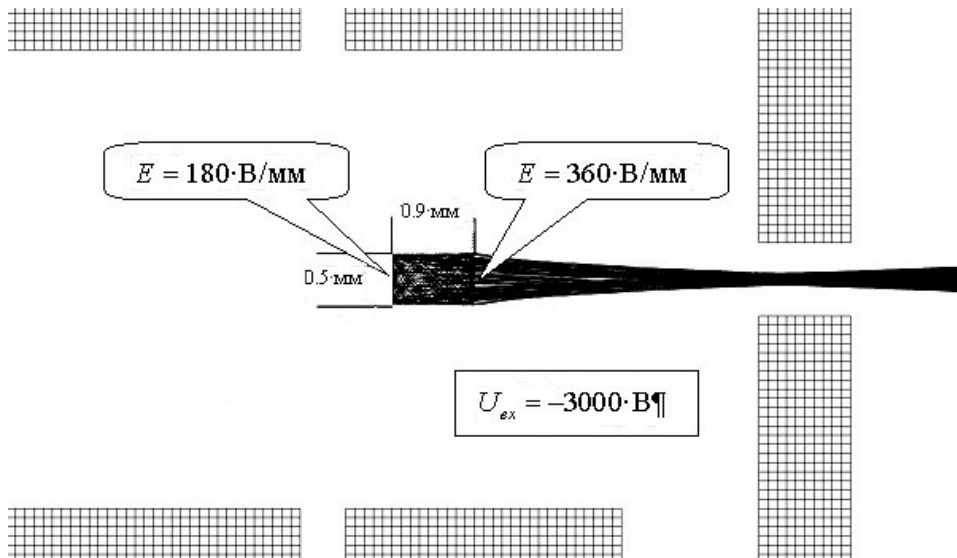
### Режим работы источника

Электроды моделируемой ловушки представляют собой четыре стержня ("таблетки") длиной 3 мм и диаметром 5.8 мм, расстояние между цилиндрическими поверхностями противоположных стержней 5 мм. На эти "таблетки", отделенные зазором 1 мм от стержней транспортного квадрупольного канала, помимо квадрупольного радиочастотного возбуждения с амплитудой  $V_{RF}$  и частотой  $f = \omega/(2\pi)$  подается также отрицательный потенциал  $U_{trap}$ . Вытягивающий электрод — тонкая пластина с отверстием диаметром 0.8 мм — находится на расстоянии 1.5 мм от электродов ловушки. Этот электрод поддерживается под потенциалом  $U_{lock}$  в период накопления ионов и под потенциалом  $U_{ex}$  во время их экстракции.

Типичное распределение потенциала на оси ловушки в режимах накопления и экстракции ионов



**Рис. 2.** Распределение потенциала на оси ловушки: а — в режиме накопления ионов при  $U_{trap} = -3$  В,  $U_{lock} = 10$  В; б — при экстракции вытягиванием при  $U_{ex} = -600$  В. Положение электродов ловушки затенено



**Рис. 3.** Размеры сгустка ионов массы  $m = 3000$  а.е.м. в ловушке и форма пучка при экстракции. Параметры поля ловушки:  $f = 2.5$  МГц,  $V_{RF} = 1000$  В,  $U_{trap} = -10$  В,  $U_{lock} = 10$  В

представлено на рис. 2. Сечения ионного облака в ловушке и пучка при экстракции в сильном поле показаны на рис. 3. Значения напряженности экстрагирующего поля на краях облака накопленных ионов отличается примерно в два раза. При экстракции ионы фокусируются неоднородным вытягивающим полем.

**Удержание ионов в ловушке**

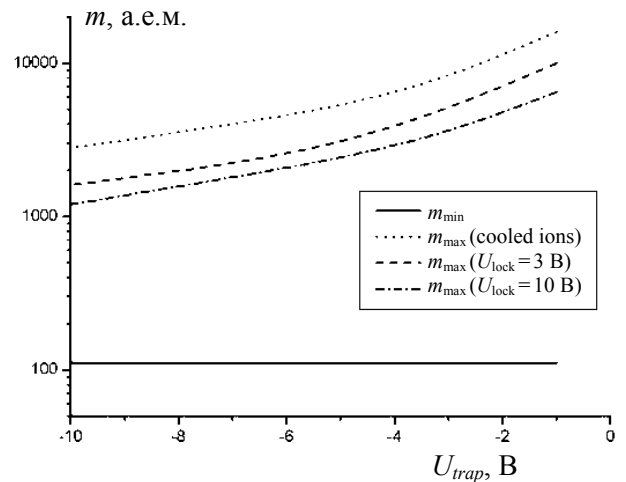
Удержание ионов в ловушке в направлении оси квадруполя происходит за счет статической потенциальной ямы (рис. 2, а), а в радиальном направлении — за счет эффективного потенциала радиочастотного поля  $U_{eff} = qV_{RF} / 4$ , где

$q = 4eV_{RF} / (m\omega^2 r_0^2)$  — параметр устойчивости движения ( $e$  — заряд иона,  $r_0$  — радиус апертуры ловушки). Поскольку формирование статической потенциальной ямы в аксиальном направлении влечет за собой в силу закона Лапласа наличие отталкивающей ионы от оси составляющей поля, то удержание ионов в радиальном направлении в ловушке является более слабым, чем в длинном транспортном квадрупольном канале. Нижняя граница диапазона масс удерживаемых ионов определяется, как и в транспортном квадрупольном поле ( $q < 0.908$ ). Верхняя граница диапазона масс удерживаемых в ловушке ионов, охлажденных в газовых столкновениях, зависит от крутизны распределения эффективного потенциала (т. е. частоты и амплитуды радиочастотного поля) и от глубины аксиальной статической ямы. Дополнительное и, как оказывается, более сильное ограничение на верхнюю границу диапазона масс улавливаемых ионов вносит то обстоятельство, что при натекании в ловушку ионов из транспортного квадрупольного с типичными значениями кинетической энергии порядка 1 эВ эти ионы отражаются от статического потенциального барьера, создаваемого потенциалом  $U_{lock}$  вытягивающего электрода, в области ослабленного в краевом поле удерживающего эффективного потенциала. При этом указанный потенциальный барьер создает отталкивающую ионы от оси радиальную составляющую поля, пропорциональную величине  $U_{lock}$ . В типичном режиме работы ловушки диапазон масс удерживаемых в ловушке охлажденных ионов и ионов, натекающих в ловушку, показан на рис. 4.

При изменении параметров радиочастотного поля диапазон удерживаемых масс масштабируется обратно пропорционально квадрату частоты поля и пропорционально его амплитуде и, кроме того, при увеличении амплитуды  $V_{RF}$  этот диапазон расширяется пропорционально амплитуде поля из-за увеличения эффективного потенциала  $U_{eff} = qV_{RF} / 4$ .

### Охлаждение ионов

Кинетическая энергия приближается к газовой температуре экспоненциально, поэтому глубина потенциальной ямы линейной ловушки лишь незначительно (логарифмически) влияет на время релаксации. Расчеты показывают, что для типичной глубины ямы порядка 10 В и давления газа 1 мторр время охлаждения находится в пределах 5 мс для ионов малых масс (порядка 100 а.е.м.) и в пределах 8 мс для ионов больших масс (порядка 1000 а.е.м.).



**Рис. 4.** Диапазон масс удерживаемых ловушкой охлажденных ионов и ионов, натекающих в ловушку, при  $U_{trap} = -3$  В и параметрах радиочастотного поля  $V_{RF} = 400$  В и  $f = 2.5$  МГц

Расчет распределения кинетических энергий охлажденных ионов в мелкой ловушке при отсутствии эффектов объемного заряда показывает, что средняя аксиальная составляющая кинетической энергии в равновесном состоянии составляет  $kT/2$  (около 0.01 эВ при комнатной температуре), а среднее для каждой из составляющих в перпендикулярном к оси направлении составляет около  $3kT/4$  за счет вклада мелкомасштабного движения ионов. Равновесная кинетическая энергия ионов возрастает в несколько раз при приближении его массы к массе отсечки по условию стабильности движения в радиочастотном поле. Радиальная составляющая кинетической энергии растет также при углублении потенциальной ямы ловушки, поскольку ионы при этом выталкиваются статическим полем от оси ловушки в область сильного радиочастотного поля, что приводит к росту амплитуды и энергии мелкомасштабного движения ионов. Однако аксиальная составляющая энергии, которая определяет ширину временного импульса ионов, формируемого источником, при этом возрастает лишь незначительно, что благоприятно сказывается на уменьшении временного разброса экстрагированных ионов и является удачным фактором данной схемы источника для ВПМС. Аналогичный эффект наблюдается при накоплении в ловушке большого объемного заряда.

Накопление объемного заряда приводит также к смещению положения центра тяжести ионного облака в ловушке, поскольку потенциальная яма несимметрична в аксиальном направлении (см. рис. 2, а).

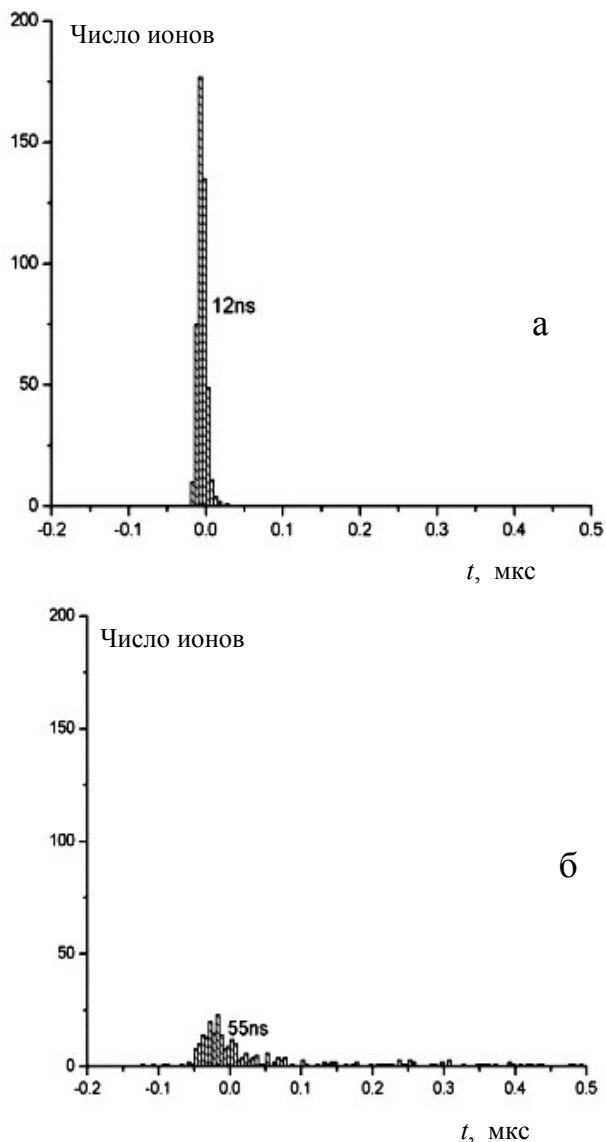
### Экстракция ионов

Как и ожидалось, импульсная экстракция ионов приводит к времяпролетной фокусировке ионного пакета по энергии на некотором расстоянии от ловушки. В этой плоскости, на расстоянии 200 мм от ловушки, располагается детектор, определяющий время пролета ионов. Для полностью охлажденного сгустка ионов при отсутствии эффектов объемного заряда рассчитанная по программе SIMION ширина временного импульса во временном фокусе на детекторе на полувысоте распределения составляет  $\Delta t = 15$  нс для массы ионов  $m = =1000$  а.е.м. при  $U_{ex} = -600$  В,  $U_{trap} = -7$  В и  $U_{lock} = 5$  В. При этом временной разброс определяется прежде всего временем разворота ионов, и, следовательно, можно ожидать, что увеличение амплитуды вытягивающего потенциала позволит выйти на требуемую от источника длительность временного импульса.

При указанных условиях расчетная величина энергоразброса ионов составляет менее 40 эВ при средней энергии экстрагированных ионов 530 эВ, что также соответствует поставленным требованиям. Фазовый объем экстрагированного пучка в каждом поперечном направлении оценивается как  $0.2 \text{ мм} \times 0.5^\circ$ , что существенно меньше аксептанса времяпролетного анализатора.

Формирование короткого временного импульса требует поддержания в ловушке низкого давления, при котором невелика вероятность столкновений ускоренного иона с молекулой газа во время экстракции. Нарушение этого условия приводит к размытию временного пика и энергораспределения с появлением длинного "хвоста" в область больших времен и малых энергий соответственно. Расчет показывает, что указанные эффекты начинают существенно проявляться при давлении, большем 1 мторр.

Условие поддержания низкого давления в ловушке диктует необходимость длительного охлаждения ионов. Хотя времяпролетный анализатор позволяет приблизить период экстракции ионов к 1 мс, недостаточность этого времени для термализации ионов может привести к ухудшению качества экстрагируемого импульса. Тот же эффект может возникнуть при непрерывном натекании ионов в ловушку, когда в момент экстракции в ловушке наряду с полностью охлажденными ионами имеется большое количество "горячих" ионов. На рис. 5 показана форма временного импульса в плоскости фокусировки при экстракции ионов с  $m/z = 570$  из ловушки со значением  $U_{trap} = -3$  В вытягивающим потенциалом  $U_{ex} = -600$  В при полном и неполном охлаждении ионного облака в ловушке. Существенное увеличение ширины



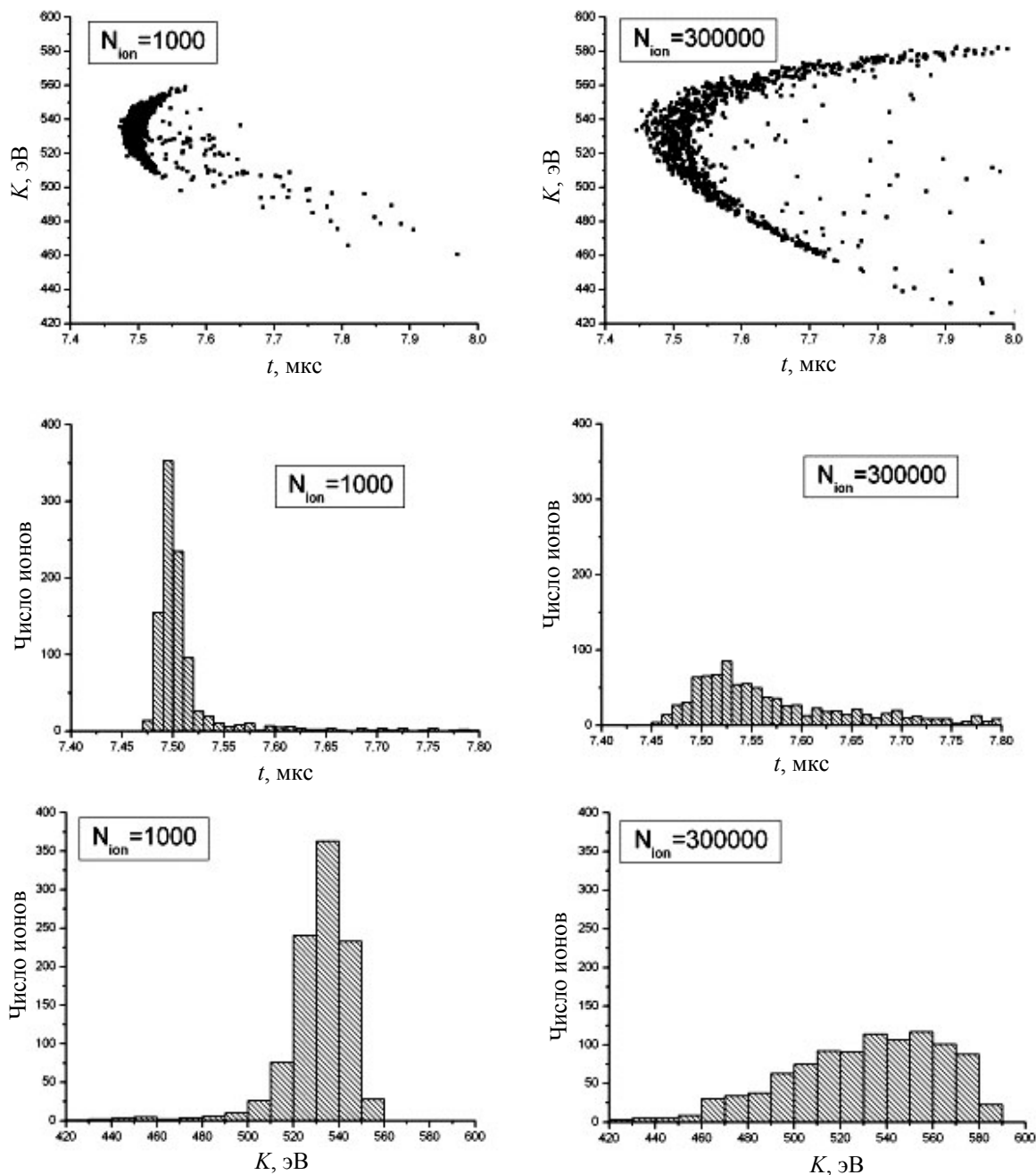
**Рис. 5.** Временной пик экстракции ионов  $m/z = =570$  при давлении 1 мторр из ловушки со значением  $U_{trap} = -3$  В вытягивающим потенциалом  $U_{ex} = -600$  В при времени охлаждения: а — 10 мс и б — 2 мс

временного пика объясняется как увеличением энергии ионов и соответственно времени их разворота (turn-around-time), так и ухудшением качества временной фокусировки из-за неоднородности экстрагирующего поля на возросшей длине захваченного в ловушке ионного облака. Следует отметить значительный (порядка 25 нс) сдвиг пика в сторону меньших времен. Этот результат обусловлен сдвигом центра тяжести недоохлажденного в ловушке облака из-за асимметрии формы ак-

сиальной потенциальной ямы. Очевидно, недостаточное охлаждение ионов увеличивает также и пространственный фазовый объем экстрагированного пучка.

Поскольку объемный заряд в ловушке (при количестве ионов, превышающем несколько де-

сятков тысяч) приводит к размытию пространственного распределения ионов и даже к некоторому увеличению аксиальной составляющей их кинетической энергии, то накопление большого числа ионов меняет ширину временного и энергетического распределений ионов после экстракции.



**Рис. 6.** Временные и энергетические характеристики экстрагированного пакета ионов во временном фокусе ловушки при различном числе накопленных ионов (пояснения в тексте)

На рис. 6 представлены эти характеристики для ионов с  $m/z = 570$ , экстрагируемых из ловушки с  $U_{trap} = -3$  В потенциалом  $U_{ex} = -600$  В, в случаях малого и большого числа накопленных в ловушке ионов. Увеличение временной длительности ионного пика, так же как и энергоразброса, в основном определяется пространственным расширением облака ионов в ловушке в аксиальном направлении. Искривленность диаграммы "энергия—время" обусловлена неоднородностью экстрагирующего поля, а отдельные точки на этой диаграмме в области больших времен соответствуют ионам, испытавшим столкновения с молекулами газа при экстракции. Некоторый вклад в ширину временного пика вносит также и уширение распределения кинетической энергии ионов во время их накопления в ловушке.

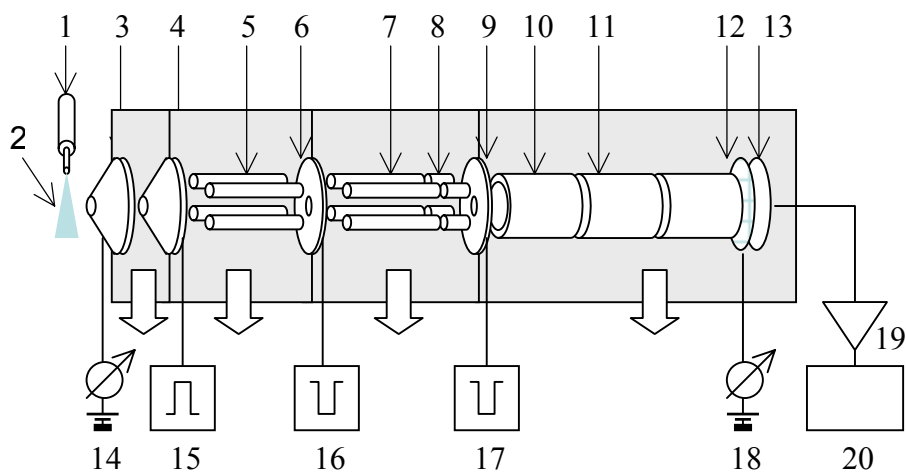
Увеличение радиуса ионного облака в ловушке при большом количестве ионов и соответствующее увеличение кинетической энергии радиального движения ионов приводит также к росту пространственного фазового объема экстрагируемого пучка. При числе ионов 300 000 радиус пучка ионов в кроссовере, формируемом в области вытягивающего электрода, возрастает в 2.5 раза, а угловой разброс — в 2 раза. Фазовый объем пучка остается тем не менее в пределах акцептанса время-пролетного анализатора.

Согласно расчетам, параметры радиочастотного поля (частота и амплитуда) не оказывают существенного влияния на временные и энергетические характеристики экстрагированного ионного пучка. От параметров поля зависит лишь поперечный фазовый объем этого пучка. Также не оказывает заметного влияния на временные и энергетические характеристики и фаза радиочастотного поля в момент выброса ионов. Эта фаза влияет на поперечный оси координатный и угловой разбросы в пучке, но, как показывает расчет, фазовый объем пучка (т. е. произведение координатного и углового разбросов) остается примерно постоянным вне зависимости от фазы радиочастотного поля в момент экстракции.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### Экспериментальная установка

Схема экспериментальных исследований линейной квадрупольной ловушки представлена на рис. 7. Для генерации ионного потока использовался источник ионов типа электроспрей, комбинирующий электростатический и пневматический методы распыления раствора [6] и интерфейс, состоящий из сопла, изогнутого откачиваемого канала и скиммера, описанный в [39].



**Рис. 7.** Схема экспериментальной установки для исследования импульсного накопителя на основе линейной ловушки с аксиальным выбросом ионов в прямопролетный ВПМС длиной 15 см. Обозначения: 1 — пневмо-электростатический распылитель; 2 — газовая струя, несущая ионы и заряженный аэрозоль; 3 — сопло; 4 — скиммер; 5 — транспортный квадруполь; 6 — промежуточная диафрагма; 7 — основные стержни ловушки; 8 — насадки-"таблетки"; 9 — вытягивающий электрод; 10 — "подвешенное" под ускоряющее напряжение дрейфовое пространство; 11 — линза; 12 — сетка энергоанализатора; 13 — детектор; 14 — подвешенный электрометр полного тока распыления; 15–17 — генераторы импульсов; 18 — подвешенный монитор тока за ловушкой; 19 — предусилитель с полосой 300 МГц; 20 — система регистрации AP-100



В качестве тестовых образцов использовались водно-метанольные (50/50%) растворы пептида грамицидина С (со средней молекулярной массой MW = 1140 а.е.) и малого протеина — свиного инсулина (MW = 5733 а.е.). Раствор подавался шприцевым насосом с расходом 5 мкл/мин. Стабильный ток распыления в диапазоне 100 нА является критерием мелкодисперсного режима распыления и критерием устойчивости начального ионного тока. Создаваемая распылителем газовая струя направляет ионно-капельный поток вдоль поверхности сопла, что позволяет отсеять наиболее крупные капли, уносимые газовой струей. Ионы и спутный газ отбираются ортогонально к струе распылителя и попадают в изогнутый канал сопла. Как показали исследования с коллекторными измерениями тока, изогнутый канал выводит остальные микрокапли из газового потока. Отсев капельной фракции подтверждается и долгим периодом работы без загрязнения газодинамического интерфейса.

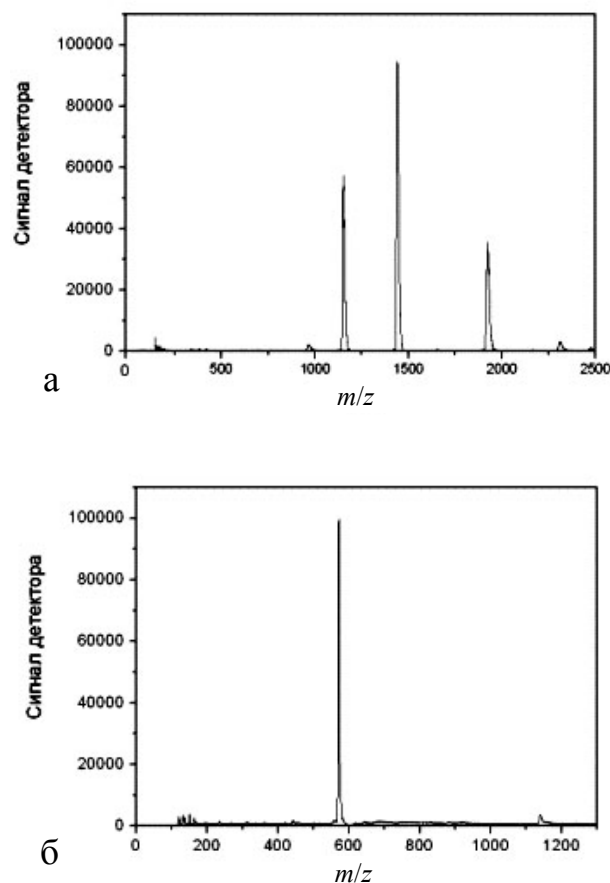
Ионный ток порядка 100 пА отбирается через скиммер и транспортируется в радиочастотный (РЧ) квадрупольный ионопровод. Область транспортного квадруполь откачивается турбомолекулярным насосом V-250 (Varian) до давления 5 мторр. Транспортный квадруполь питается синусоидальным РЧ-сигналом на частоте 2.5 МГц с амплитудой до 500 В. Амплитуда РЧ-поля определяет нижний порог массового диапазона ионов, проходящих через квадруполь. При частоте 2.5 МГц амплитуда 500 В соответствует массе отсечки около 150 а.е.м. Типичный ионный ток, отбираемый из транспортного квадруполь в линейную ионную ловушку, составлял 30 пА (для случая ионов грамицидина) и измерялся электрически подвешенным электрометром, подсоединенным к стержням ловушки (при отключенном РЧ-сигнале ловушки, конечно). При непрерывном пропускании ионов через ловушку ток на выходе ловушки составлял до 10 пА.

Линейная ионная ловушка сформирована на базе транспортного квадруполь с диаметром стержней 6.0 мм и длиной основной секции 100 мм. Небольшие (3.0 мм длиной и 6.0 мм диаметром) насадки на выходе проводника соединены с тем же радиочастотным сигналом (через большие конденсаторы), но подвешены на более низком постоянном потенциале смещения, чем основные стержни. Запирающий-вытягивающий электрод расположен на расстоянии 1.5 мм от конца насадок-"таблеток". Импульсный генератор позволяет в течение 50 нс переключить небольшой положительный задерживающий потенциал электрода на сильно отрицательный вытягивающий потенциал, варьируемый от серии к серии экспериментов от -50 до -1000 В. Переключение приводит к аксиально-

му выбросу импульсного ионного пакета.

Для управления степенью ионного охлаждения период между вытягивающими импульсами варьировался в диапазоне от 100 мкс до 10 с. Так же варьировалось давление газа в ловушке от 0.01 до 10 мторр. Для независимого управления числом ионов в ловушке длительность импульса пропускания непрерывного пучка ионов через первый скиммер варьировалась в диапазоне от 10 мкс за цикл до непрерывного пропускания. Максимальный цикл накопления-удержания в экспериментах составлял 10 с, что значительно больше времени насыщения ловушки.

Вытянутые из ловушки ионы дополнительно ускоряются в статическом потенциале и фокусируются в системе электродов 10, 11, 12, показанных на рис. 7. Для каждого напряжения импульса подбирается напряжение доускорения (обычно



**Рис. 8.** Спектры во прямопролетном 15 см ВПМС: а — инсулина, б — грамицидина. Условия получения: амплитуда РЧ-сигнала 300 В, глубина потенциальной ямы 3 В, амплитуда вытягивающего импульса 600 В, давление газа 1 мторр, время охлаждения 10 мс и скважность ввода пучка 10 %

превышающее амплитуду импульса в 2–3 раза), при котором ионные пакеты имеют наименьшую длительность в плоскости детектора, расположенного на расстоянии 15 см от ловушки. Вторичный электронный умножитель (ВЭУ) (ETP, Australia) обладает высоким динамическим диапазоном и малым (около 2–3 нс) уширением сигнала регистрируемого ионного пакета. Уровень сигнала регулируется напряжением питания умножителя, что позволяет варьировать коэффициент умножения детектора от  $10^4$  до  $10^7$ . Усиление менялось для адаптации уровня сигнала с системой записи данных с помощью предусилителя (с усилением  $10\times$  и полосой 1–300 МГц) и скоростного АЦП с аппаратным суммированием спектров AP-100 (Acqiris, Switzerland) с диапазоном сигнала 500 мВ, вертикальным разрешением полных 8 бит (256), полосой частот 300 МГц и частотой дискретизации измерений 1 ГГц.

Времяпролетная регистрация дополнена простейшим энергоанализом по методу задерживающего потенциала. Задерживающие сетки с прозрачностью 50 % и размером ячейки 30 мкм позволяют получить аппаратную функцию измерений энергии ионов шириной до единиц процентов, а также позволяют использовать сетку энергоанализатора для мониторинга ионного тока на детектор. Полный ток в сочетании с времяпролетным спектром позволяет оценить полное количество ионов на импульс, достигающее в данных экспериментах до  $10^6$  зарядов на импульс.

### Времяпролетные спектры

Схема прямопролетного масс-спектрометра позволяет анализировать состав ионов в ловушке и косвенно, по форме пика, характеризовать параметры ионного пакета до выброса. На рис. 8, а приведен пример масс-спектра ионов свиного

инсулина (со среднеизотопной массой 5576 а.е.м.), представленный многозарядными пиками (молекулярные пики, несущие от 3 до 6 протонов) с  $m/z = 957, 1148, 1435$  и  $1913$ . В спектре также наблюдаются пятизарядные пики димера инсулина ( $M_2H_5^{5+}$ ) с  $m/z = 2295$  и небольшие ионы растворителя в диапазоне  $m/z$  от 115 до 500 а.е.м. Отметим широкий массовый диапазон спектра: от 115 до 2300 а.е.м., полученный при оптимальных параметрах ловушки. На рис. 8, б приведен спектр грамицидина С, с которым проводились основные эксперименты по оценке параметров ловушки. Наблюдаемые пики достаточно узкие — шириной 40 нс при времени пролета 12 мкс, что соответствует разрешению по массам 150, достигнутому в коротком (15 см) прямопролетном приборе с полным преобразованием непрерывного пучка в импульсный. Поскольку разрешающая способность возрастает с эффективной длиной ВПМС, то можно ожидать, что она может быть многократно улучшена при использовании многоотражательных ВПМС.

### Потери ионов при транспортировке в ловушку и насыщение ловушки по объемному заряду

При вводе ионов из атмосферного источника (электроспрей) в камеру масс-спектрометра наблюдаются значительные потери ионного тока, связанные с целым рядом факторов, прежде всего с расширением газа в системе дифференциальной откачки и с искажениями удерживающих полей при переходах между секциями интерфейса. Несмотря на многолетние исследования и оптимизацию транспортного интерфейса в лучших коммерческих интерфейсах, суммарные потери обычно составляют 4 порядка величины. В нашей установке потери сопоставимы, что подтверждается электрметрическими измерениями (см. табл. 1).

Табл. 1. Ток коллектора на различных ступенях транспортного интерфейса

Место измерения тока	Ток	Коэффициент потери на ступени	Коэффициент полных потерь
За распылителем	$1 \cdot 10^{-7}$ А (100 нА)	—	—
За соплом	$1 \cdot 10^{-9}$ А (1 нА)	100	100
За скиммером	$1 \cdot 10^{-10}$ А (100 пА)	10	1000
За квадрупольным проводником	$3 \cdot 10^{-11}$ А (30 пА);	3	3000
За ловушкой	$1 \cdot 10^{-11}$ А (10 пА)	3	10 000

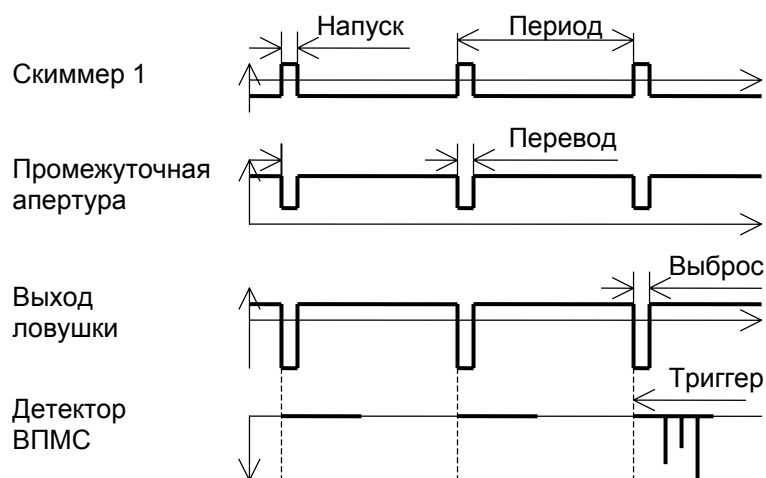


Рис. 9. Временная диаграмма импульсов

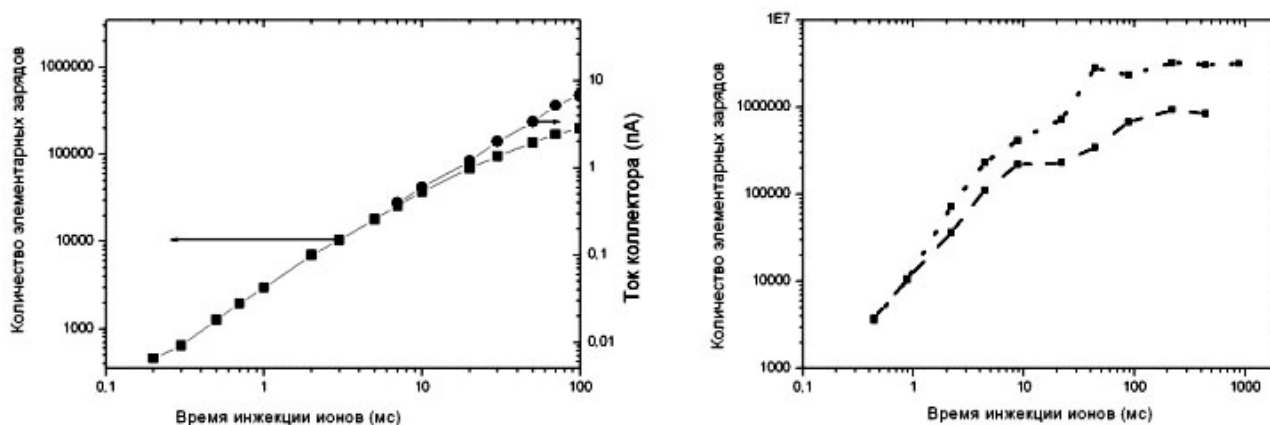


Рис. 10. Рост и насыщение ионного сигнала в зависимости количества инжектируемых в ловушку ионов (времени инъекции)

Несмотря на значительные полные потери, 30 пА ток на входе в ловушку оказывается достаточным, чтобы создать существенный объемный заряд, искажающий параметры ионного облака. Так, при времени накопления в 100 мс накапливается заряд, равный 0.3 пК (около  $2 \cdot 10^6$  элементарных зарядов), и облако радиусом 0.5 мм создает потенциал порядка 6 В. Такой потенциал должен привести к значительному расширению облака, разогреву ионов и потере входящих ионов, если ввод в ловушку продолжается. Как показывают эксперименты, действительно, на этом уровне накопление ионов ловушкой насыщается.

Для регулирования величины заряда в ловушке в эксперименте модулируется потенциал скиммера. Схема синхронизации импульсов представлена на рис. 9. При напряжении скиммера ниже  $-10$  В непрерывный ток ионов запирается между скиммером и транспортным квадруполом. При подъеме потенциала скиммера на 3–10 В выше среднего потенциала квадруполя (5–7 В) полный ток восстанавливается за 5–10 мкс. В результате средний пропускаемый ток оказывается пропорциональным времени открытия начиная приблизительно от 50 мкс. Ток за ловушкой измеряется на сетке энергоанализатора, и вносится поправка на 50 %-ю прозрачность сетки.

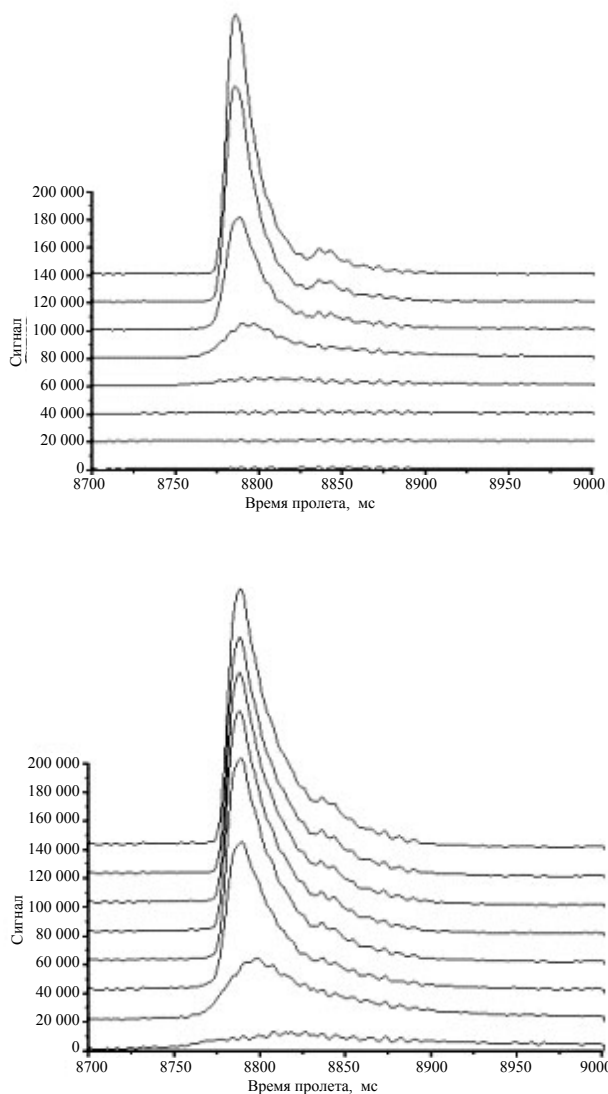
Графики на рис. 10, а представляют пересчитанный с поправкой на прозрачность ток на коллекторе за ловушкой и импульсный сигнал ионов с  $m/z=570$  на детекторе ВПМС, пересчитанный в количество элементарных зарядов за импульс, как функции от времени открытия скиммера. В этих экспериментах независимо от времени инжекции время релаксации ионов в ловушке составляло порядка 10 мс. На графике рис. 10, б показаны кривые роста ионного сигнала с увеличением времени инжекции вплоть до секунды. Но в этом случае время релаксации соответствовало времени инжекции для каждой измеренной точки. Верхняя кривая на рис. 10, б соответствует глубине потенциальной ямы 6 В, нижняя — 1.5 В. Напряжение запирающего на диафрагме 3 В и 1.5 В соответственно.

Полученные зависимости подтверждают линейность регулирования тока в пределах трех порядков величины. На временах инжекции порядка и более 10 мс наблюдается постепенное насыщение сигнала. Пороговое значение накопленного заряда зависит от массового состава ионов и параметров удерживающего РЧ-поля. Наши эксперименты соответствуют преимущественному содержанию двухзарядных ионов грамицидина ( $m/z = 571$ ) и амплитуде РЧ-потенциала 200 В при 2.5 МГц.

### Время охлаждения

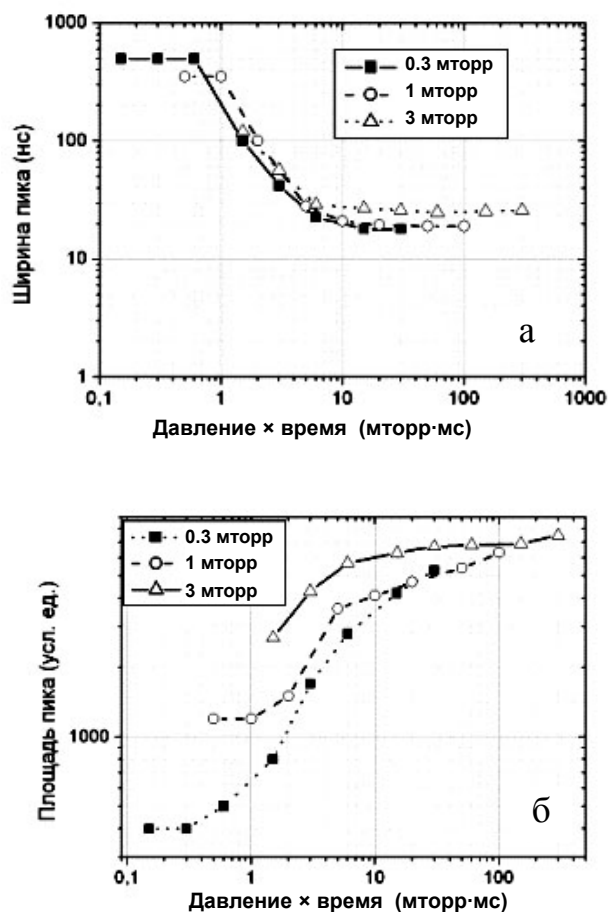
Схема импульсного питания апертур позволяет независимо регулировать как число ионов, так и время удержания ионов в ловушке. Как показано на схеме синхронизации на рис. 9, все импульсы стартуют одновременно. После импульса напуска ионы аккумулируются в транспортном квадруполье на время полного периода (первого — на рис. 9), благодаря удержанию запирающим напряжением на промежуточной апертуре. Импульс перевода перепускает ионы из транспортного квадруполье в ионную ловушку в начале следующего периода. Ионы находятся в ловушке на протяжении всего следующего периода (второго — на рис. 9). В течение этого времени ионы теряют энергию в газовых столкновениях, сначала мигрируя в потенциальную яму, образованную "таблетками" у выхода квадруполье, а затем уплотняясь в облако в центре ловушки и теряя кинетическую энергию.

В экспериментах варьировались времена удержания (от 500 мкс до 300 мс) и давление газа (от 0.3 до 3 мторр), а о степени ионного охлаждения судили по спектрам на детекторе ВПМС. Инжектированный заряд в этом эксперименте держался неизменным (около 3000 двухзарядных ионов грамицидина — время инжекции 300 мкс). Соответствующие профили экстрагированных пиков двухзарядных ионов пептида грамицидина С



**Рис. 11.** Профили пика ионов  $2+$  грамицидина ( $m/z=570$ ) для различных времен удержания и давления газа в ловушке: а — 0.3 мторр, б — 3 мторр

показаны на рис. 11. На рисунке видно, что с увеличением как времени удержания, так и давления, наблюдается увеличение числа ионов, захваченных в ловушке, а также падает и временной разброс (ширина пика) экстрагированных ионов. Оба эффекта объясняются более глубоким охлаждением ионов, приводящим к падению кинетической энергии, захвату ионов в потенциальной яме ловушки, и более компактными размерами облака перед экстракцией. Таким образом, амплитуда, как и ширина, времяпролетного пика могут служить экспериментальным критерием степени охлаждения. При обработке результатов как функции



**Рис. 12.** Ширина на полувысоте пика грамицидина С (а) и площадь его (б) на детекторе линейного ВПМС как функция времени удержания в ловушке при различном давлении газа в ловушке

от произведения давления и времени  $p \cdot t$  (рис. 12) становится очевидным, что и захват, и охлаждение контролируются числом столкновений. При достижении некоторого порогового значения  $p \cdot t$  степень захвата и качество охлаждения резко улучшаются.

Таким образом, время охлаждения определяется числом столкновений и, как следствие, обратно пропорционально давлению газа в ловушке. Поскольку эффективность обмена импульса падает с массой иона, а число столкновений растет с его сечением ( $\sigma \sim m^{2/3}$ ), то величина критического  $p \cdot t$  оказывается слабой функцией массы иона, что отображено в табл. 2.

К сожалению, газовое охлаждение не может быть ускорено за счет повышения давления более 1 мторр. Сравнивая кривые на рис. 12, видим, что, с одной стороны, повышенное давление (3 мторр)

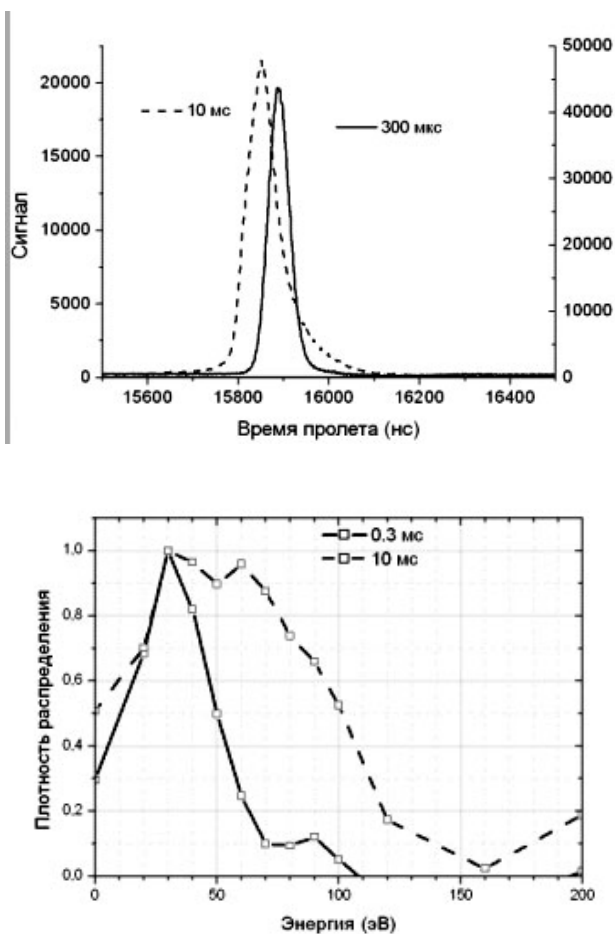
**Табл. 2.** Время, необходимое для ионного охлаждения в воздухе

Ион	Молекулярная масса	$p \cdot t$ охлаждения, мс·мторр	Погрешность, мс·мторр
Ацетон 1+	59	3	1
Грамицидин	1141	5	2
Инсулин свиной	5573	10	3

способствует увеличению сигнала, что объясняется быстрым гашением кинетической энергии и уменьшением ионных потерь при улавливании входящих ионов ловушкой. С другой стороны, пик более широкий, что соответствует расчетным предсказаниям и объясняется газовым рассеянием высокоэнергетических ионов на выходе из ловушки. Ограничивая давление уровнем 1 мторр, безопасным с точки зрения рассеяния ионов, приходим к необходимости удерживать ионы на протяжении 10 мс. Как показывают наши эксперименты, такое время удержания в состоянии обеспечить охлаждение ионов в широком диапазоне молекулярных масс от 60 до 6000, но является более длительным по сравнению с временем пролета в многоотражательном ВПМС. Удлинение периода между импульсами ведет к негативному явлению — увеличению объемного заряда, накопленного в ловушке, и, как следствие, к частичной потере ионов, к уширению временного и энергетического разбросов в ионном пакете и вероятному насыщению ВПМС детектора и системы регистрации.

### Влияние объемного заряда

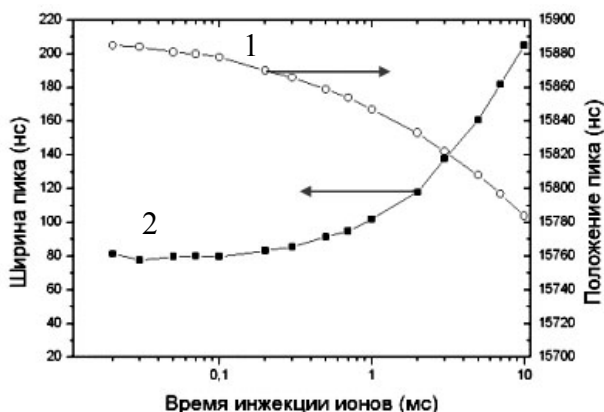
По мере увеличения периода возрастает число ионов, введенных в ловушку. Однако, как было показано выше (рис. 10), емкость линейной ловушки с аксиальной статической ямой ограничена, и сигнал насыщается при числе зарядов около 1000 000. Расчеты показывают, что накопление объемного заряда приводит к уширению облака и увеличению скоростного разброса, что должно привести к уширению временного и энергетического разбросов ионного пакета. Эксперименты подтверждают уширение пика на детекторе ВПМС (рис. 13, а), а также расширение энергетического разброса (рис. 13, б), измеренного по методу задерживающего потенциала.



**Рис. 13.** Времяпролетный пик грамицидина (а) при 300 мкс и 10 мс напуске (примерно 100 000 и 3000 ионов); б — энергетическое распределение при амплитуде вытягивающего импульса 200 В, статическом ускорении до 600 В, яме 1.5 В, задерживающем потенциале 1.5 В и амплитуде РЧ-поля 450 В

Кроме того, при накоплении значительного объемного заряда наблюдается смещение временного пика в область меньших времен, а энергетического распределения — в область больших энергий, что объясняется преимущественным расширением облака в глубь квадруполя, где крутизна потенциальной ямы вдоль оси менее резкая. Для устранения смещений желательны схемы с симметричным распределением статического и эффективного РЧ-потенциалов в ловушке на финальной стадии охлаждения.

Как смещение, так и расширение пика (рис. 14) могут служить критериями возмущения параметров облака. Оба критерия показывают, что параметры облака искажаются объемным зарядом



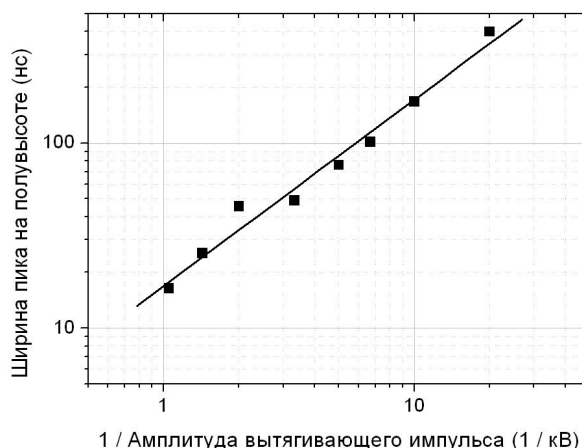
**Рис. 14.** Смещение (1) и расширение (2) пика как функции количества заряда (длительности инъекции непрерывного ионного пучка), накопленного в ловушке. Амплитуда вытягивающего импульса 200 В

начиная с 10–100 тысяч ионов в ловушке. Поскольку многопролетные ВПМС предназначены для высокоточных измерений, такие искажения недопустимы. Учитывая, что минимальное время охлаждения составляет 5 мс, приходим к ограничению по максимальному току 3 пА, конвертируемому в импульсы, параметры которых (временные и энергетические распределения) минимально искажены влиянием объемного заряда, рассеянием на газе или недостаточным временем охлаждения.

### Минимальная достижимая длительность времяпролетного пика

В соответствии с теорией ожидается, что основной вклад в ширину пика вносит время разворота ионов (turn-around-time), и тогда ширина времяпролетного пика должна уменьшаться обратно пропорционально напряженности поля при выбросе ионов. Такая закономерность подтверждается экспериментально (рис. 15) при варьировании амплитуды вытягивающего импульса с пропорциональной подстройкой напряжения дрейфа для минимизации ширины пиков на детекторе. Для наглядного подтверждения обратной линейной зависимости график ширины пика построен как функция от величины, обратной амплитуде импульса. Экспериментальные измерения проведены для амплитуд в диапазоне 50–1000 В.

Экстраполяция данных на рис. 15 предсказывает, что желаемая ширина пика в 7 нс достижима при амплитуде импульса в 2000 В. Однако, экстраполируя данные на рис. 13, повышение амплитуды импульса до 2000 В повлечет увеличение ширины энергетического распределения до 500 эВ (в 10 раз по сравнению с шириной 50 эВ



**Рис. 15.** Ширина времяпролетного пика грамицидина как функция величины, обратной амплитуде импульса

при импульсе амплитудой 200 В). Таким образом, комбинация временной ширины и ширины энергетического распределения приближается к целевым параметрам, но еще не удовлетворяет требования многопролетного ВПМС и уступает расчетным параметрам. Вероятно, процессы накопления и выброса ионов осложнены какими-то неучтенными процессами. Примерами таких процессов могут явиться зарядка электродов, взаимные наводки между РЧ-сигналом и высоковольтными импульсами, неидеальность профилей управляющих напряжений и т. д.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Незвиряя на "отставание" экспериментально измеренных параметров, принцип накопления ионов в ловушке представляется перспективным. Для повышения разрешающей способности многоотражающего ВПМС с накопительным источником ионов предлагается ряд мер, включающих удлинение эффективной длины пролета ВПМС, использование более глубокой потенциальной ямы, а также использование альтернативных ловушечных систем, например ловушки с подталкивающим электродом, создающим более однородное распределение электрического поля в момент выброса ионов.

Медленное охлаждение ионов (не менее 5 мс) и лимитированная способность ловушки преобразовывать непрерывный ионный поток в импульсный ограничивают максимальный ионный ток величиной около 3 пА, что немного меньше максимально достижимых токов в источниках ионов ти-

па ESI и APCI. Однако полный динамический диапазон все равно может достигать  $2 \cdot 10^7$  ионов в секунду и является рекордно высоким для современной масс-спектрометрии. Такой диапазон все равно представляется затруднительным для времяпролетных систем регистрации. Возможность управления полным числом ионов, инжектированных в ловушку, позволяет оптимизировать режим работы. К тому же хорошая точность дозирования ионов по времени пропускания пучка представляет надежный способ управления коэффициентом ослабления пучка, позволяет повысить эффективный динамический диапазон измерений аналогично методу автоматического управления уровня сигнала (automatic gain control — AGC) для трехмерных ловушек [40].

### Основные выводы:

1. В аксиальной ловушке теоретически достижимы параметры ионного импульсного пучка, требуемые для высокоразрешающего многоотражательного времяпролетного масс-анализатора — временной разброс менее 7 нс для  $m/z = 1000$  при полном энергетическом разбросе менее 100 эВ.

2. Экспериментально измеренные временной  $\Delta t$  и энергетический  $\Delta \epsilon$  разбросы превышают расчетные. Произведение  $\Delta t \cdot \Delta \epsilon$  остается независимым от напряженности поля при выбросе ионов. Величина  $\Delta t \cdot \Delta \epsilon$  выше расчетной приблизительно в 3 раза, что, вероятно, определяется искажениями РЧ и импульсных сигналов в ловушке.

3. Для качественного захвата и охлаждения ионов в ловушке при давлении 1 мторр требуется время, превышающее 5 мс. Увеличение давления выше 1 мторр ведет к ухудшению формы временного и энергетического распределений.

4. Параметры ионного облака заметно искажаются при накоплении порядка 100 000 зарядов, что в сочетании с требованием минимального времени охлаждения (5 мс) ограничивает ток непрерывного пучка величиной 3 пА. При большем токе параметры импульсных пакетов искажены.

5. Ограничение полного тока, вероятно, не ограничивает динамический диапазон и точность измерений, т. к., управляя временем пропускания непрерывного пучка, удастся удерживать постоянным число вводимых ионов, при этом величина измеряемого сигнала корректируется в соответствии со скважностью пропускания.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Галль Л.Н. Тандемные масс-спектрометры в биохимии // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 4–23.
2. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 277. С. 374.

3. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. Метод масс спектрометрического анализа труднолетучих термически нестабильных веществ, основанный на экстракции ионов из раствора при атмосферном давлении // ЖАХ. 1985. № 6. С. 160–172.
4. Yamashita M., Fenn J.B. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme // Journal of Physical Chemistry. 1984. V. 88, N 20. P. 4451–4459.
5. Fenn J.B., Mann M., Meng C.K. et. al. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules // Science. 1989. V. 246. P. 64–71.
6. Bruins A.P., Covey T.R., Henion J.D. Ion Spray Interface for combined liquid chromatography — atmospheric pressure ionization mass spectrometry // Anal. Chem. 1987. V. 59. P. 2642–2646.
7. Loboda A.V., Krutchinsky A.N., Bromirski M., et. al. A tandem quadrupole/time-of-flight mass spectrometer with a matrix assisted desorption/ionization ion source: design and performance // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2000. N 14. P. 1047–1057.
8. Verentchikov A., Smirnov I. and Vestal M.L. Collisional colling and ion formation processes in orthogonal MALDI at intermediate gas pressure // Extended abstract of ASMS conference 1999. (www.asms.org).
9. Aebersold R., Mann M. Mass Spectrometry-based proteomics // Nature. 2003. V. 422. P. 198–207.
10. Веренчиков А.Н. Параллельный (МС-МС)-анализ во времяпролетном тандеме. Постановка задачи, метод и схема прибора // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 24–37.
11. Веренчиков А.Н., Явор М.И. Планарный многоотражательный времяпролетный масс-анализатор, работающий без ограничения диапазона масс // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 38–45.
12. Хасин Ю.И., Веренчиков А.Н., Гаврик М.А., Явор М.И. Первые экспериментальные исследования планарного многоотражательного ВПМС // Научное приборостроение. 2004. Т. 14, № 2. С. 59–71.
13. Веренчиков А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И., Гаврик М.А. Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор. I. Анализатор для параллельного тандемного спектрометра // ЖТФ. 2005. Т. 75, № 1. С. 74–83.
14. Веренчиков А.Н., Явор М.И., Хасин Ю.И., Гаврик М.А. Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор. II. Режим высокого разрешения // ЖТФ. 2005. Т. 75, № 1. С. 84–88.
15. Verentchikov A.N., Yavor M.I., Hasin Yu.I., Gavrik M.A. Multi-reflecting TOF analyzer for high resolution MS and parallel MS-MS // Abstract of International Conference Desorption 2004, St. Petersburg, September 2004.
16. Verentchikov A.N., Hasin Yu.I., Yavor M.I. First experiments on 2-D multireflecting TOF proves its potential for high resolution and sensitivity // Proceedings of Conference ASMS 2004.
17. Додонов А.Ф., Чернушевич И.В., Разников В.В., Тальрозе В.Л. // Российский патент № 1681340. Февраль 1987.
18. Dodonov, A.F., Chernushevich, I.V., Laiko, V.V. // International Mass Spectrometry Conference, Amsterdam, August 1991; Extended Abstracts. P. 153.
19. Dawson J.H.J., Guilhaus M. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1989. N 3. P. 155.
20. Boyle J.G., Whitehouse C.M. // Anal. Chem. 1992. V. 64. P. 2084–2089.
21. Mirgorodskaya O.A., Shevchenko A.A., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Miroshnikov A.I. Electrospray-ionization time-of-flight mass spectrometry in protein chemistry // Anal. Chem. 1994. V. 66, N 1. P. 99–107.
22. Verentchikov A.N., Ens W. and Standing K.G. Reflecting time-of-flight mass spectrometer with an electrospray ion source and orthogonal extraction // Anal. Chem. 1994. V. 66. P. 126–133.
23. Dresch T., Gulciceck E.E., Whitehouse C. Ion storage time-of-flight mass spectrometer // U.S. Patent US6020586, 1997.
24. Chien B.M., Michael B.M., Lubman D.M. Enhancement of resolution in matrix-assisted laser desorption using an ion-trap storage/reflectron time-of-flight mass spectrometer // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1993. V. 7, N 9. P. 837–843.
25. Chien B.M., Michael S.M. and Lubman D.M. Detection of electrospray ionization using a quadrupole ion trap storage/reflectron time-of-flight mass spectrometer // Anal. Chem. 1993. V. 65. P. 1916–1920.
26. Chien B.M., Michael S.M., Lubman D.M. The design and performance of an ion trap storage-reflectron time-of-flight mass spectrometer // International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes. 1994. V. 131. P. 149–179.
27. Doroshenko V.M., Cotter R.J. Pulsed gas introduction for increasing peptide CID efficiency in a MALDI/quadrupole ion trap mass spectrometer // Analytical Chemistry. 1996. V. 68, N 3. P. 463–472.
28. Doroshenko V.M., Cotter R.J. Quadrupole ion trap- time-of-flight mass spectrometer with a parabolic reflectron // J. of Mass Spectrom. 1998. V. 33. P. 305–318.
29. Rachel L., Martin R.L., Francesco L., Brancia F.L. Analysis of high mass peptides using a novel matrix assisted laser desorption / ionization



- quadrupole ion trap time-of-flight mass spectrometer // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2003. V. 17. P. 1358–1365.
30. *Ding L., Sudakov M., Brancia F., Giles G., Kumashiro S.* Digital ion trap mass spectrometer developed for MS<sup>n</sup> application // Extended abstract of ASMS conference, 2004. (www.asms.org).
  31. *Cambell J., Verentchikov A.N.* Preparation of ion pulse for time-of-flight and for tandem time-of-flight mass analysis. US Patent US6545268, 1999.
  32. *Prestage J.D., Dick G.J., Maleki L.* New ion trap for frequency standard applications // *J. Appl. Physics.* 1989. V. 66. P. 1013–1017.
  33. *Bier M.E., Syka J.E.P.* Ion trap mass spectrometer system and method // US Patent US5420425, 1994.
  34. *Schwartz J.C., Senko M.W., Syka J.E.P.* A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2002, V. 13. P. 659–669.
  35. *Londry F.A., Hager J.W.* Mass selective axial ion ejection from a linear quadrupole ion trap // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2003, V. 14. P. 1130–1147.
  36. *Hardman M., Makarov A.A.* Interfacing the orbitrap mass analyzer to an electrospray ion source // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 1699–1705.
  37. *Sen A., Mitchel J.B.A.* Production of vibrationally cold ions using a radio-frequency storage ion source // *Rev. Sci. Instrum.* 1986. V. 57, N 5. P. 754–756.
  38. *Dahl D.A.* SIMION 3D, v.7.0: User's Manual. Idaho National Eng. Envir. Lab, 2000. 480 p.
  39. *Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Хасин Ю.И.* Простая качественная модель времяпролетного масс-спектрометра // *Научное приборостроение.* 2002. Т. 12, № 4. С. 63–69.
  40. *Schwarz J.C., Zhou X.G., Bier M.E.* Method and apparatus of increasing dynamic range and sensitivity of a mass spectrometer. US Patent US5572022, 1985.

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 4.04.2005.

## GAS-FILLED LINEAR QUADRUPOLE TRAP WITH AXIAL EMISSION AS AN ION SOURCE FOR MULTIPLE-REFLECTION TIME-OF-FLIGHT MASS SPECTROMETER

**A. N. Verentchikov, B. N. Kozlov, M. I. Yavor, A. S. Trufanov, D. V. Nikitina**

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

To combine a multiple-reflection time-of-flight mass spectrometer (MR-TOF-MS) with continuous mode ion sources such as those of electrospray type, it has been proposed to accumulate ions in a trap in the intervals between rare accelerator pulses. The ion accumulation scheme offered in the present paper consists of a gas-filled segmental quadrupole with radio-frequency entrainment and axial emission. The paper presents the necessary calculations for the ion trap and analysis of processes of ion capture, collisional cooling, and pulsed emission. Experimental studies of the storage trap have shown almost complete transformation of a continuous ion beam into a pulsed one and the possibility of long-time (for up to a few seconds) ion holding. Satisfactory beam parameters are achieved at sufficient cooling (defined by the dwell time and pressure in the trap, 5 ms·mTorr), low gas pressure collisions, and at a low trap load (below 100 000 charges). The combination of these two requirements limits the total beam current at which the ion flux can be converted into minimum width pulses to 3 nA.