- ИССЛЕДОВАНИЯ, ПРИБОРЫ, МОДЕЛИ— И МЕТОДЫ АНАЛИЗА

УДК 681.785.235: 537.523.3

© Н. В. Краснов, Я. И. Паульс, А. В. Самокиш, В. А. Самокиш, Ю. И. Хасин

РАЗРЕШАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ИОН-ДРЕЙФОВОГО СПЕКТРОМЕТРА ДВОЙНОГО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ С ИОНИЗАЦИЕЙ КОРОННЫМ РАЗРЯДОМ

Измерена разрешающая способность спектрометра ионной подвижности с двумя затворами при различных длительностях импульса от 10 до 200 микросекунд. Двойное разделение приводит к увеличению разрешающей способности в зависимости от начальной длительности импульса.

введение

Приборы, основанные на методе ион-дрейфовой спектрометрии, получили широкое распространение в качестве газосигнализаторов в различных областях химического анализа, контрольных приборов технологических процессов и тому подобное благодаря высокой чувствительности, быстродействию и относительной простоте устройства и управления.

Одним из недостатков ион-дрейфовых спектрометров (ИДС), ограничивающим их использование в аналитической практике, является их относительно низкая разрешающая способность. В течение длительного времени продолжаются исследования, посвященные теоретическому анализу разрешающей способности ИДС, экспериментальной оценке различных технических решений и изысканию усовершенствований, направленных на повышение разрешающей способности [1–4].

Целью настоящей работы была экспериментальная оценка разрешающей способности ИДС, сконструированного и изготовленного в соответствии с ранее предложенным техническим решением [5], суть которого состояла во введении в камеру дрейфа ИДС, в средней части ее, второго затвора. Предполагалось, что наличие второго затвора в камере дрейфа может при правильно подобранном времени запаздывания его относительно первого затвора улучшить разделение частично налагающихся пиков в спектре.

На рис. 1 представлены различные схемы устройства ИДС. Схема на рис. 1, а изображает устройство рабочей камеры, предложенное Ван де Граафом [6] и использовавшееся практически во всех ИДС до начала 80-х годов XX века. Эти камеры были оснащены двумя затворами, один из которых, расположенный на выходе камеры реактора, обеспечивал инжекцию пакета ионов в камеру дрейфа, второй затвор располагался вблизи коллектора и обеспечивал выделение сигнала с заданной задержкой по времени по отношению к моменту инжекции. Спектр в этих устройствах регистрировался как функция сигнала от времени задержки. С развитием малогабаритных быстродействующих электронных систем регистрации получили распространение камеры, устроенные по схеме на рис. 1, б, в которых сохранился затвор, инжектирующий ионы в камеру дрейфа, а возле коллектора установлена экранирующая сетка ячейки Фарадея. В этих устройствах, реализованных практически во всех серийно выпускаемых приборах, спектр регистрируется как зависимость



Рис. 1. Устройство различных моделей рабочих камер ИДС — а, б, в.

1 — ионизирующий источник, 2 — затвор, 3 — экранирующая сетка, Z1 — затвор 1, Z2 — затвор 2



Рис. 2. Иллюстрация принципа выделения части спектра в ИДС при двойном последовательном разделении ионов

сигнала от времени, прошедшего после срабатывания затвора. На рис. 1, в изображена схема устройства камеры ИДС, исследуемая в настоящей работе, в которой, как и в "классической" схеме, используются два затвора; отличие состоит в том, что второй затвор расположен не вблизи коллектора, а в средней части камеры дрейфа. В результате после разделения ионного пакета в пространстве после первого затвора (Z1) из определенной части пакета, задаваемой временем задержки срабатывания второго затвора (Z2), выделяется еще раз часть ионного пакета, которая подвергается разделению в области от второго затвора до коллектора.

Как видно из рис. 1, в, в этой схеме реализуются две стадии разделения ионов за счет того, что вблизи от середины расстояния от затвора, инжектирующего ионы из реактора, до коллектора установлен второй затвор. При этом в области от первого затвора и до второго затвора происходит разделение общей смеси ионов, генерированной в камере реактора, а в области от второго затвора до экранной (апертурной) сетки происходит разделение части смеси ионов, выделенной первым затвором. На рис. 2 схематично представлены графики движения ионов внутри ИДС, устроенного в соответствии с этой схемой.

НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, 2007, том 17, № 1

При движении ионов происходит размытие, расширение пиков за счет теплового движения и электростатического отталкивания. Выделение первым затвором части спектра в области расположения анализируемого пика ионов для дальнейшего разделения должно способствовать выделению компонент спектра, перекрывающихся с близкорасположенными пиками.

Можно предполагать, что пик, прошедший через второй затвор, будет более узким за счет "фильтрации" от размытия, накопленного на первом участке дрейфа, по сравнению с пиком, полученным в камере тех же размеров без второго затвора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Устройство использованной нами рабочей камеры (датчика) ИДС представлено на рис. 3.

В качестве источника ионизации использован коронный разряд, генерируемый по схеме острие—плоскость. В качестве острия использована проволока из нержавеющей стали диаметром 0.007 см. Затворы — сетки Бредбери—Нильсона с шагом 0.05 см между нитями. Изолирующие вставки — фторопласт, фокусирующие кольца — нержавеющая сталь. Внутренний диаметр дрейфовой камеры 3 см, внутренний диаметр камеры реактора 2 см, диаметр коллектора 0.8 см, расстояние от экранной сетки до коллектора 0.03 см. Дрейфовый газ — воздух, очищенный пропусканием через патрон с силикагелем; расход газа регулируется дросселем и составляет 200-500 см³/мин. Общая длина пролета ионов от электрода короны до коллектора 8-12 см в различных вариантах сборки при разном количестве изолирующих вставок и фокусирующих колец.

Ввод пробы производится в область коронного разряда, подача дрейфового газа — в приколлекторное пространство.

Питание коронного разряда производится от регулируемого источника высокого напряжения в пределах 6-8 кВ; питание делителя высокого напряжения, задающего напряжение на фокусирующих кольцах, — от регулируемого источника высокого напряжения 1-5 кВ. Напряжение на затво-

Реактор

Затвор 1 (Z1)

Затвор 2 (Z2)

 $\overset{8}{\smile}$

рах (сетках Бредбери-Нильсона) задается отдельными регулируемыми источниками напряжения. Управление затворами производится через оптоэлектронные развязки схемами формирования импульсов под управлением программы персонального компьютера (ПК), связанного платой ввода-вывода AI8S-5A фирмы Fastwell.

Длительность и задержка импульсов регулируются программно в пределах от 0 до 6000 мкс с шагом 10 мкс. Каждый из затворов (независимо один от другого) может быть установлен в режим постоянного полного пропускания или в режим постоянного полного запирания. При установке одного из затворов в режим полного пропускания и при управлении другим затвором ИДС работает как однозатворный (с различной длиной дрейфовой камеры). При работе обоих затворов регистрируется спектр, селектированный затвором Z2, т. е. реализуется режим селекции.

3

5





Корона

кольца; 4 — сетки Бредбери—Нильсона; 5 — экранирующая сетка; 6 — коллектор; 7 — игла короны; 8 — отбор газа побудителем расхода; 9 — подача очищенного газа побудителем расхода в дрейфовую камеру; контурными стрелками указано направление движения дрейфового газа, пробы и отбор газа из камеры

Внутренний диаметр камеры, см	2.5
Длина зоны дрейфа от Z1 до кол- лектора, см	2.5
Длина зоны дрейфа от Z2 до кол-	
лектора, см	2.8
Диаметр сеток затворов, см	2.5
Толщина нитей сеток, мм	0.05
Напряженность поля, В/см	800
Запирающее напряжение, В	30
Длительность управляющих им- пульсов, мкс	0–6000
Дискретность регулировки дли- тельности импульсов, мкс	10
Дискретность считывания сигнала,	
МКС	10

Табл. 1. Конструктивные характеристики ИДС с двумя затворами

Регистрация спектров производится через 14разрядный АЩП после усиления сигнала усилителем с полосой пропускания 20 кГц. Частота срабатывания АЩП — 100 кГц; подача импульсов, управляющих затворами, синхронизована с работой АЩП.

Конкретные значения параметров ИДС, использовавшихся при получении экспериментальных данных, представлены в табл. 1.

Рабочая программа обеспечивает возможность независимого изменения длительностей управляющих импульсов, времени задержки срабатывания одного затвора относительно другого, усреднения последовательно получаемых спектров и представления их на мониторе ПК, а также запись спектров в файлы.

Все измерения проведены при комнатной температуре 20 ± 5 °C без применения термостабилизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Разрешающую способность ИДС характеризуют величиной *R*, определяемой формулой

$$R = t_d / \omega , \qquad (1)$$

где *t*_d — время дрейфа, *ω* — ширина пика на половине высоты.

Оценки характеристик прибора проведены с использованием пика реагирующих ионов, состоящего, согласно современным данным, в условиях эксперимента (температура, влажность, дрейфовый газ) из положительно заряженных кластеров воды.

В табл. 2 представлены значения t_d , ω , и R для разных режимов работы прибора при разных величинах t_g — длительности управляющего импульса.

Как видно из данных табл. 2, при работе с использованием двух затворов действительно наблюдается уменьшение ширины пика и, как следствие, увеличение разрешающей способности в 1.4–1.5 раза. При этом разрешающая способность прибора существенно зависит от длительности управляющего импульса.

При двойном последовательном разделении, т. е. при работе в двухзатворном режиме разрешающая способность не в полной мере характеризует достигаемый эффект разделения компонент

Табл. 2. Характеристики разрешающей способности в разных режимах

Режим управления	Длительность управля-	Ширина пика на по-	Измеренная разре-
(Z1 или Z1+Z2),	ющего импульса tg, мкс	ловине высоты ω , мкс	шающая способ-
время дрейфа <i>t</i> _d , мкс			ность R (относи-
			тельные еденицы)
Z1, 3500	10	75	47
	50	123	28
	100	215	18
Z1+Z2, 3500	10 +10	56	62
	50 + 50	74	47
	100 + 100	124	28





Рис. 4. Пример выделения "минорного" пика вблизи пика реагирующих ионов при работе в режиме селекции (затвор 1 + затвор 2, двойное последовательное разделение). Длительности управляющих импульсов на обоих затворах одинаковые — по 50 мкс; верхний спектр получен без селекции, нижний — в режиме селекции; стрелкой указана зона, из которой проведено его выделение

спектра, в особенности при больших различиях в амплитудах компонент. Действительно, при выделении вторым затвором уже частично разделенных компонент дальнейшему разделению подвергается часть пробы, обогащенная тем компонентом, для которого время пролета до второго затвора равно времени задержки второго управляющего импульса, и обедненная другими компонентами. За счет этого следует ожидать повышения селективности выделения перекрывающихся пиков. Такой эффект иллюстрируется примером выделения малого ("минорного") пика на фоне близкорасположенного пика существенно большей высоты, представленным на рис. 4.

Как видно из примера, представленного на рис. 4, в режиме селекции возможно эффективное выделение перекрывающихся пиков, что может быть использовано при практическом анализе сложных смесей. На рис. 5 представлены результаты моделирования эффекта селектирования путем расчета профиля налагающихся гауссовых кривых с заданным соотношением амплитуд.

В литературе отсутствуют данные по двойному последовательному разделению, и потому сопоставление полученных данных по эффекту селектирования выбранного пика с какими-либо другими не представляется возможным.



Рис. 5. Моделирование селектирования "минорного" пика. В верхней части представлена модель спектра как суммы гауссовых кривых с соотношением амплитуд 10:1, в нижней части — модель спектра как суммы кривых, соотношение амплитуд которых определено составом смеси, выделенной из верхнего суммарного спектра в части, ограниченной пунктирными линиями. Обе модели представлены в одном масштабе

При попытке сопоставления полученных данных с литературными возникают значительные затруднения. Использованное нами устройство отличается от известных аналогов повышенной величиной ионизационного тока коронного разряда (по нашим оценкам, примерно в 100 раз по сравнению с камерами, использующими источники на основе Ni63), повышенной напряженностью поля в дрейфовом пространстве (800 В/см) сравнительно с обычно используемой величиной (150-400 В/см) и уменьшенной длиной дрейфового промежутка (около 2.5 см на каждом участке разделения). При этом рабочая область длительности управляющего импульса tg лежит в интервале от 10 до 100 мкс. При дальнейшем увеличении tg форма пиков искажается, приближаясь к прямоугольной, вместо формы, напоминающей кривую Гаусса, характерную для пиков в спектрах ИДС. В описанных в литературе условиях получения данных наиболее полного исследования разрешающей способности ИДС [2] (как и во многих других) значение 100 мкс является нижней границей интервала изменения tg из-за потерь сигнала, исключающих возможность проведения измерений при малых tg. Таким образом, полученные нами результаты относятся к иным характеристикам камеры ИДС, что и затрудняет прямое сопоставление с литературными данными. Тот факт, что достигнутые значения величины разрешающей способности (табл. 2) близки к опубликованным значениям или превосходят их, имеет лишь относительную значимость.

Более существенные выводы могут быть получены при анализе результатов с использованием теоретических представлений, развитых в [1] и использованных в [2–4]. Согласно этим представлениям, ширина пика дается формулой

$$\omega^2 = t_1^2 + t_2^2, \qquad (2)$$

где t_1 — ширина пика в момент его образования вблизи от затвора; t_2 — ширина пика, который достигал бы коллектора при t_1 , стремящемся к 0.

При формулировке соотношения (2) предполагалось, что ширина ионного пика в момент образования t_1 определяется длительностью управляющего импульса и особенностями устройства затвора, а величина t_2 определяется факторами расширения пика на пути от затвора к коллектору, в основном диффузией и электростатическим отталкиванием ионов.

При рассмотрении процессов в камерах, использующих относительно маломощный источник ионизации на основе Ni63, считается [1, 2], что электростатическое отталкивание мало и для описания ширины пика "теоретической" камеры используется [2] уравнение, полученное на основе теории диффузии ионов в газе:

$$\omega^{2} = t_{g}^{2} + \frac{16\ln 2 \cdot k}{q} \cdot T \frac{t_{d}^{2}}{V}, \qquad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, V — напряжение на камере дрейфа, q — заряд электрона.

Обычно анализ соответствия данных уравнению (3) проводится на основе рассмотрения зависимостей величины ω^2 от $T \cdot t_d^2 / V$ или t_g^2 , которые получаются при изменении напряжения, или температуры камеры ИДС (для $T \cdot t_d^2 / V$), или длительности управляющего импульса (для t_g^2).

Экспериментальные данные не согласуются с уравнением (3) [2]. Поэтому для описания эксперимента в целях сравнения разных датчиков используется соотношение

$$\omega^{2} = \gamma + \beta \cdot t_{g}^{2} + \alpha \cdot T \cdot \frac{t_{d}^{2}}{V}, \qquad (4)$$

где γ, β и α — эмпирические коэффициенты.

Конструкция использованной нами камеры ИДС и электрическая схема управления затворами обеспечивали возможность измерения зависимости ω^2 от $T \cdot t_d^2 / V$ при изменении самой величины t_d и постоянстве остальных параметров за счет изменения положения затвора относительно коллек-

НАУЧНОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, 2007, том 17, № 1

тора. Полученные результаты представлены на рис. 6.

На графиках видно, что в изученной нами камере ИДС наклон зависимости ω^2 от $T \cdot t_d^2 / V$ (т. е. при постоянстве T и V — от t_d^2) существенно меняется при изменении длительности управляющего импульса. При минимальной длительности импульса 10 мкс коэффициент наклона линейной аппроксимации (формула представлена на рис. 6) имеет значение 0.6·10⁻³, близкое к величине 0.95.10-3, рассчитываемой при допущении об отсутствии эффекта электростатического отталкивания и соблюдении предположения о том, что ширина пика определяется "диффузионным" расширением. Обращает на себя внимание тот факт, что при экстраполяции к $t_d = 0$ величина ω стремится к значению ω_0 , существенно более высокому (60 мкс), чем t_g (10 мкс). При расчете величины ω_0 ошибка экстраполяции представляется относительно небольшой, поскольку интервал изменения измеряемой величины ω при $t_g = 10$ мкс невелик,



Рис. 6. Измеренная зависимость квадрата ширины пика от "диффузионного" параметра уравнения (3).

Возле линий, объединяющих точки, указаны величины длительности управляющего импульса t_g ; возле линии для 10 мкс представлено уравнение линейной регрессии. ω — ширина пика на половине высоты; t_d — время дрейфа; V — напряжение а экстраполированное значение ω_0 и экспериментальная точка с минимальным значением абсциссы расположены близко. Уместно отметить, что длительность пика по времени 60 мкс соответствует в наших условиях пространственной ширине пика в направлении движения 0.7–0.8 мм.

При увеличении длительности управляющего импульса до 50 и 100 мкс наклон зависимостей ω^2 от $T \cdot t_d^2 / V$ существенно возрастает и соответственно возрастает расширение импульса с ростом величины t_d , т. е. расширение пика за время дрейфа существенно превосходит значения, ожидаемые в отсутствие электростатического отталкивания. Если учесть, что с увеличением длительности импульса возрастает общий импульсный ток, или общий заряд ионного пакета, образующего пик, представляется возможным предположить, что это расширение связано с развитием эффекта электростатического отталкивания по мере увеличения длительности управляющего импульса.

Ход зависимости ω^2 от $T \cdot t_d^2 / V$ при длительности управляющего импульса 10 мкс вполне согласуется с теоретическими представлениями [1] при принятии допущения о том, что в момент образования ионного пика в непосредственной близости от затвора его ширина существенно превосходит длительность управляющего импульса. Хорошо известно, что искажения формы импульса могут быть вызваны свойствами аппаратуры, именно дефектами изготовления затворов Бредбери— Нильсона, в частности нарушениями планарности системы нитей затвора, а также недостаточной скоростью срабатывания усилителя, определяемой шириной полосы пропускания.



Рис. 7. Схема, поясняющая гипотезу о факторах, определяющих ширину (и соответственно длительность) ионных пиков вблизи от затвора. На схеме представлена часть затвора Бредбери—Нильсона в поперечном сечении. Положения нитей сеток показаны стрелками. Значками "+" и "-" обозначены нити с относительно более высоким и низким потенциалами соответственно. Предполагается, что при открытом затворе ионы движутся с постоянной скоростью и расстояние смещения фронта иона за время открытия затвора t_g пропорционально t_g (t_g — длительность управляющего импульса). Фигурными стрелками показаны величины, пропорциональные величинам управляющих импульсов и ширине образующихся пиков.

Рассмотрены пакеты, образующиеся при двух длительностях управляющего импульса. В верхней части показана форма ионных пакетов, полученная суммированием расстояний между передним и задним фронтами пакета на каждом значении абсциссы



Рис. 8. Вид пика реагирующих ионов в спектрах, полученных при различной величине длительности управляющего импульса на длине дрейфового промежутка 0.7 см. Возле спектров указаны значения длительности импульса

Анализ искажений планарности системы нитей затвора показал, что отклонения не превышают 0.1 мм, что существенно меньше пространственной длины пика. Оценка в специальных экспериментах ширины пиков при регистрации спектров с помощью усилителя с большей в 5 раз шириной полосы пропускания (со сниженным коэффициентом усиления) показала, что используемый усилитель практически не искажает форму пика. Эти результаты, вероятно, позволяют рассмотреть альтернативные предположения о факторах, определяющих начальную ширину пика.

В частности, можно было бы предполагать, что вблизи затвора, возможно, в процессе прохождения через затвор, пик претерпевает быстрое расширение, завершающееся уже вблизи затвора. Вероятно, усложняя представления о таком процессе, можно объяснить наблюдаемые эффекты, хотя данных, свидетельствующих в пользу этого предположения, в нашем распоряжении нет.

С нашей точки зрения, представляется возможным объяснить различия между ω^2 и t_g с помощью качественных представлений, схематически иллюстрированных рис. 7, на котором представлено предполагаемое распределение ионов вблизи затвора Бредбери—Нильсона. По-видимому, естественно считать, что при закрытом затворе ионы собираются той системой нитей, которая имеет потенциал ниже среднего в этом сечении. При этом граница ионного пакета приобретает форму "гармошки". При отпирании затвора передний фронт ионного пакета сохраняет эту форму, а при запирании затвора такую же форму приобретает задний фронт пакета. Если управляющий импульс t_e имеет достаточно большую длительность по сравнению с глубиной "гармошки", то отличие формы фронтов от плоскости не представляется существенным. Если длительность tg существенно меньше глубины "гармошки", то длительность импульса ионов, пропускаемого затвором, определяется именно этой глубиной и мало зависит от величины t_g при ее увеличении. При этом рост t_g должен вызывать увеличение высоты пропускаемого затвором пика.

Для проверки изложенной гипотезы были проведены измерения пика реагирующих ионов при минимальной длине дрейфа (0.7 см) и различных длительностях управляющего импульса. Полученные данные представлены на рис. 8. Как видно из этих данных, в эксперименте при увеличении величины t_{g} наблюдается рост пика при относительно малом изменении его ширины. Таким образом, данные рис. 8 свидетельствуют в пользу сделанного предположения о структуре фронтов пика вблизи затвора. Необходимо отметить, что принятие этого предположения связано с допущением о том, что неоднородность распределения ионов вблизи закрытого затвора распространяется на значительную глубину в ионном облаке перед закрытым затвором.

Используя сделанные предположения, можно интерпретировать данные рис. 6 для зависимости ω^2 от $T \cdot t_d^2 / V$ при длительности управляющего импульса 10 мкс в соответствии с уравнением (2), считая, что величина t_1 близка к 60 мкс и определена самим устройством затвора, а величина t_2 определяется диффузионным расширением пика и близка к величине $(16 \cdot \ln 2 \cdot \kappa)/q \cdot T \cdot t_d^2 / V$. Для интерпретации других зависимостей, представленных на рис. 6, необходимо, вероятно, описание электростатического отталкивания в движущемся и расширяющемся ионном облаке, которым мы в настоящее время не располагаем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение можно констатировать, что изученная система двойного последовательного разделения ионов действительно обеспечивает повышение разрешающей способности ИДС путем уменьшения расширения пиков спектра, накапливаемого в процессе дрейфа за счет диффузии и электростатического отталкивания. Двойное последовательное разделение ионов позволяет существенно повысить селективность при поиске малых пиков, налагающихся на соседние пики большей величины.

При изучении работы ИДС в использованных условиях предложена интерпретация эффектов, определяющих ширину пика в спектре ИДС. В совокупности с результатами оценки эффективности двойного последовательного разделения сформулированные положения могут быть использованы при создании новых модификаций ИДС с прогнозируемой разрешающей способностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Revercomb H.E., Mason E.A. Theory of plasma chromatography/gaseous electrophoresis. Review // Analytical Chemistry. 1975. V. 47, N 7. P. 970– 983.
- 2. Siems W.F., Wu C., Tarver T.T., et al. Measuring the resolving power of ion mobility spectrome-

ters // Analytical Chemistry. 1994. V. 66, N 23. P. 4195–4201.

- Hill H.H., Siems W.F., Louis R.H.St., McMinn D.G. Ion Mobility Spectrometry // Analytical Chemistry. 1990. V. 62, N 23. P. 1201A– 1209A.
- Chistyakov A.A., Hill H.H., Klochkov D.V., et al. An ion mobility spectrometer with a parabolic output diaphragm // Int. J. Ion Mobility Spectrometry. 2001. V. 4, N 2. P. 160–164.
- 5. *Самокиш В.А.* Патент РФ № 2187099 от 30.05.2001.
- 6. Van de Graaf R.J. // Phil. Mag. 1929. N 6. P. 210.

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург

Материал поступил в редакцию 20.10.2006.

THE RESOLVING POWER OF ION MOBILITY SPECTROMETER WITH DOUBLE CONSECUTIVE ION SEPARATION AT CORONA DISCHARGE IONIZATION

N. V. Krasnov, Y. I. Pauls, A. V. Samokish, V. A. Samokish, Yu. I. Khasin

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The resolving power of ion mobility spectrometer with two shutting grids was measured at different initial pulse durations from 10 to 200 microseconds and different lengths of drift paths for ion reagent peak in air at room temperature and corona discharge ionization. Two stage separation induce increase in resolving power depending on initial pulse duration.