
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ.

ПРИБОРЫ

УДК 621.384.668.8

© Ю. К. Голиков, Н. В. Краснов, Р. А. Бубляев,
С. Б. Тургина, К. А. Беляев

МОНОПОЛЬ КАК ОРТОГОНАЛЬНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ ДЛЯ ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО АНАЛИЗАТОРА

В работе рассмотрены теоретические основы применения неоднородного электростатического поля в ортогональном ускорителе времяпролетного масс-спектрометра. На примере времяпролетного масс-спектрометра МХ-5303, разработанного в Институте аналитического приборостроения РАН, показано, что использование монополя в схеме ортогонального ускорителя позволяет почти в 2 раза поднять разрешающую способность прибора.

ВВЕДЕНИЕ

Ограничение разрешающей способности времяпролетного масс-спектрометра есть следствие разброса времени пролета ионов одного типа от точки старта до детектора. Такой разброс возникает из-за множества причин, две из которых являются основными для времяпролетного масс-спектрометра с ортогональным вводом: одна обусловлена шириной ионного пучка в области накопления, другая — разбросом ионов по скоростям в момент старта. Иными словами, решающим фактором, ограничивающим разрешающую способность прибора, является наличие ненулевого фазового объема ($\varphi = \Delta v \cdot \Delta x$) у ионного пучка в области накопления ортогонального ускорителя (палсера).

Ненулевая ширина ионного пучка в области накопления палсера с однородным полем [1] приводит к разбросу начальных энергий однотипных ионов, который достаточно хорошо (до второго порядка) компенсируется анализатором с двухступенчатым зеркалом [2], либо еще лучше (до третьего порядка) — анализатором, содержащим притормаживающий слой, однокаскадное зеркало и два беспольных промежутка [3, 4].

Ортогональный разброс скоростей ионов в области накопления палсера приводит к появлению времени разворота (turn around time), которое не может быть скомпенсировано никакими анализаторами, содержащими лишь однородные поля и беспольные промежутки. Следовательно, время разворота является основным фактором, ограничивающим разрешающую способность времяпролетного прибора рефлекторного типа. Настоящая работа посвящена проблеме уменьшения времени разворота и соответственно увеличению разрешающей способности времяпролетного масс-спектрометра с ортогональным вводом ионного пучка.

ОРТОГОНАЛЬНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ С ОДНОРОДНЫМ ПОЛЕМ

Рассмотрим работу времяпролетного масс-спектрометра с ортогональным вводом ионного пучка на примере МХ-5303, созданного в Институте аналитического приборостроения РАН [5], схема анализатора с палсером которого приведена на рис. 1.

Ионы, возникающие при распылении раствора пробы при атмосферном давлении (электроспрей-ионизация), пройдя сопло, скиммер, столкновительный квадруполь, фокусирующую линзу и дефлектор, попадают в область накопления устройства ортогонального ввода (палсера). В этой области ионы двигаются с энергиями порядка 10 эВ. Выталкивающие и вытягивающие импульсы амплитудой порядка 1 кВ, приложенные к соответствующим электродам устройства ортогонального ввода (рис. 2), с частотой в 7–10 кГц создают

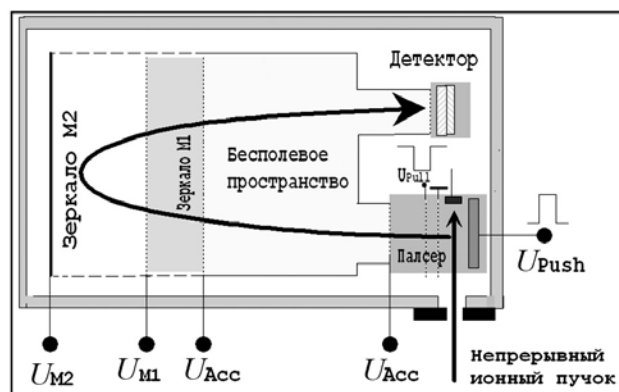


Рис. 1. Двухступенчатый масс-рефлектор и палсер с однородным полем

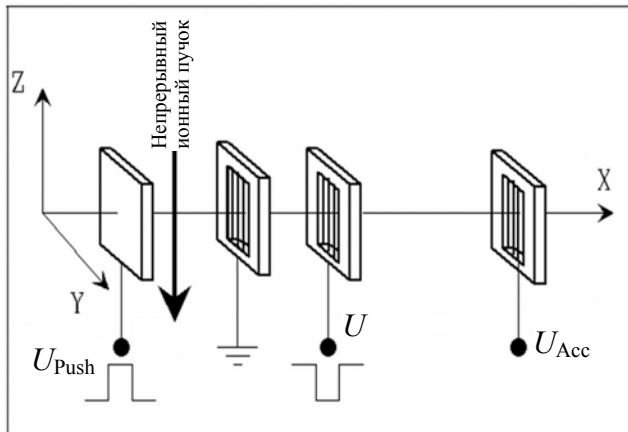


Рис. 2. Палсер с однородным полем

однородное электростатическое поле, которое разгоняет ионы до энергии порядка 5 кэВ в направлении двухкаскадного ионного зеркала.

Миновав пролетное пространство, ионы попадают в двухкаскадное зеркало, отражаются и, во второй раз пройдя пролетное пространство, попадают на детектор. В итоге за счет частичной компенсации их энергетического разброса достигается

разрешающая способность порядка 10 000 на 50 % уровне высоты основного пика однозарядного грамицидина или ~5000 по основанию пика.

Используя данные, приведенные в табл. 1, нетрудно определить относительный энергетический разброс ионов на выходе из палсера и время разворота, которые для МХ 5303 оказываются равными $\zeta = 0.0167$ и $\tau_p = 7.84$ нс соответственно.

Из выражения (1) для разрешающей способности R_0 видно, что время разворота τ_0 , определяемое начальным разбросом поперечных скоростей (Δv), почти на два порядка превосходит временной разброс ΔT_e , связанный с ненулевым поперечным размером пучка (Δx):

$$R_0 = \frac{T_0}{2(\Delta T_e + \tau_0)} = \frac{78.1 \cdot 10^{-6}}{2 \cdot (1.27 \cdot 10^{-10} + 78.4 \cdot 10^{-10})} \approx 4900, \quad (1)$$

где T_0 — время пролета центрального иона с нулевой начальной скоростью; ΔT_e — разность времен пролета крайних по сечению пучка ионов, стартующих с нулевыми начальными скоростями; τ_0 — время разворота для палсера с однородным полем.

Табл. 1. Геометрические и электрические параметры МХ 5303, используемые в расчетах

Параметр	Значение
Заряд иона, q	$1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса иона (протонированный грамицидин), m	$1.896 \cdot 10^{-24}$ кг
Энергия ионов в непрерывном пучке, ε	13.6 эВ
Расстояние от Push-электрода до земляной сетки палсера, a	$4.0 \cdot 10^{-3}$ м
Расстояние от Push-электрода до ускоряющей сетки палсера, p	$25.0 \cdot 10^{-3}$ м
Расстояние от Push-электрода до оси входного пучка, $x1$	$1.0 \cdot 10^{-3}$ м
Диаметр входного пучка, $2d$	$0.4 \cdot 10^{-3}$ м
Размер бесполевого пространства между палсером и зеркалом, $h1$	$832 \cdot 10^{-3}$ м
Размер бесполевого пространства между зеркалом и детектором, $h2$	$875 \cdot 10^{-3}$ м
Размер тормозящего участка зеркала, $s1$	$38 \cdot 10^{-3}$ м
Размер отражающего участка зеркала, $s2$	$96 \cdot 10^{-3}$ м
Потенциал Push-электрода, U_{Push}	1000 В
Потенциал ускоряющей сетки палсера, U_{Acc}	-4988 В
Потенциал тормозящего слоя зеркала, U_{M1}	-1064 В
Потенциал отражающей пластины зеркала, U_{M2}	1075 В
Разрешающая способность (по основанию), R_0	~4900

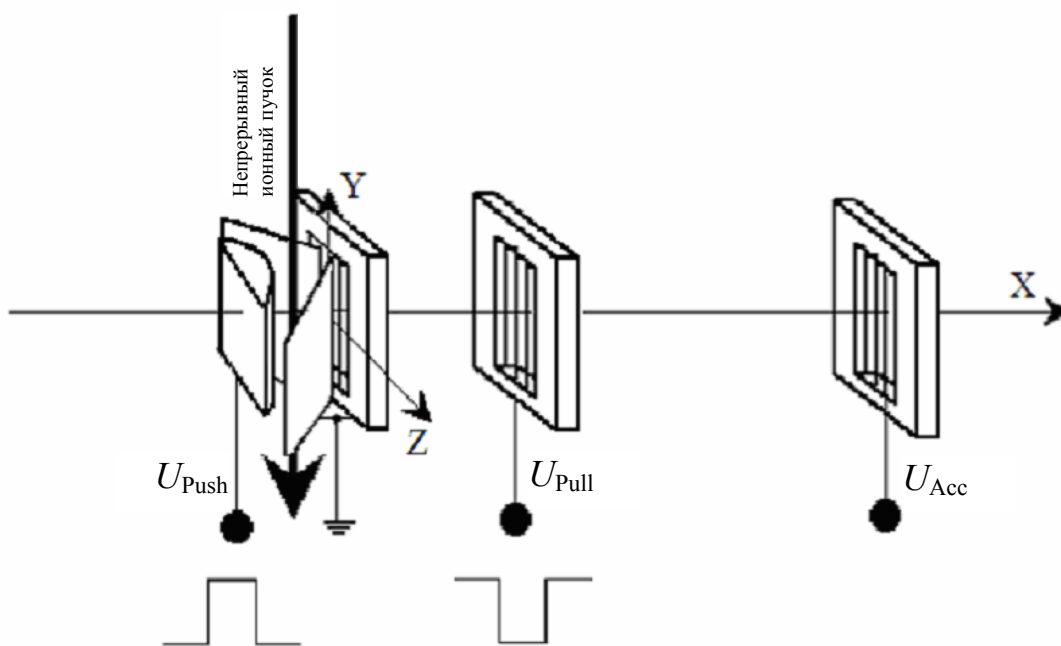


Рис. 3. Монополь в схеме ортогонального ускорителя

Таким образом, становится очевидным, что обречены на неудачу любые попытки увеличить разрешающую способность прибора построением еще более совершенного анализатора, — разрешающая способность его будет ограничена временем разворота.

Рассматриваемое ниже новое устройство ортогонального ввода ионных пакетов во времяпролетный масс-анализатор позволяет поднять почти в 2 раза разрешающую способность прибора.

ОРТОГОНАЛЬНЫЙ УСКОРИТЕЛЬ С ДВУМЕРНЫМ ПОЛЕМ

Новое устройство ортогонального ввода [6] представляет собой монополь, к ребру заземленного электрода которого присоединен электростатический ускоритель (плоский конденсатор) с однородным полем. Вдоль ребра заземленного электрода монополя и в конструктивно объединенном с ним первом электроде ускорителя с однородным полем имеется щель, обеспечивающая выход ионов из области двумерного поля в область палсера с однородным ускоряющим полем, которая в точности такая же, как и на рис. 2. Схематично конструкция нового устройства ортогонального ввода, приемлемая для МХ-5303, изображена на рис. 3.

В отсутствие электростатического поля непрерывный ионный пучок вводится в область накопления палсера максимально близко к стержню мо-

нополя и строго параллельно ребру заземленного электрода монополя, перпендикулярно оси X палсера (рис. 3). При подаче выталкивающего Push-импульса положительной полярности к гиперболическому (или цилиндрическому) электроду монополя и вытягивающего Pull-импульса отрицательной полярности к следующему после заземленного электроду ионный пакет ускоряется сначала до потенциала земли в двумерном поле монополя, а затем до ускоряющего потенциала в однородном поле плоского конденсатора. Ортогонально ускоренные ионы попадают в масс-анализатор, параметры которого и однородного палсера приведены выше в табл. 1, а уточненные — ниже в табл. 2.

Рассмотрим подробнее времяпролетные свойства масс-анализатора с палсером-монопolem.

При подаче Push-импульса положительной полярности на стержень монополя в области накопления палсера, т. е. в пространстве между электродами монополя, создается двумерное поле (рис. 3), распределение потенциала которого определяется выражением (2):

$$\varphi = \frac{U_{\text{Push}}}{a^2} (x^2 - y^2), \tag{2}$$

где U_{Push} — выталкивающий потенциал на стержне монополя; a — расстояние от Push-стержня до оси Z монополя.

Табл. 2. Геометрические и электрические параметры МХ-5303 с палсером-монополем

Параметр	Значение
Заряд иона, q	$1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл
Масса иона (протонированный грамицидин), m	$1.896 \cdot 10^{-24}$ кг
Энергия ионов в непрерывном пучке, ε	13.6 эВ
Расстояние от Push-электрода до земляной сетки палсера, a	$4.0 \cdot 10^{-3}$ м
Расстояние от Push-электрода до ускоряющей сетки палсера, p	$25.0 \cdot 10^{-3}$ м
Расстояние от Push-электрода до оси входного пучка, $x1$	$0.2 \cdot 10^{-3}$ м
Диаметр входного пучка, $2d$	$0.4 \cdot 10^{-3}$ м
Размер бесполевого пространства между палсером и зеркалом, $h1$	$832 \cdot 10^{-3}$ м
Размер бесполевого пространства между зеркалом и детектором, $h2$	$875 \cdot 10^{-3}$ м
Размер тормозящего участка зеркала, $s1$	$38 \cdot 10^{-3}$ м
Размер отражающего участка зеркала, $s2$	$96 \cdot 10^{-3}$ м
Потенциал Push-электрода, U_{push}	1000 В
Потенциал ускоряющей сетки палсера, U_{acc}	-4988 В
Потенциал тормозящего слоя зеркала, U_{M1}	-792 В
Потенциал отражающей пластины зеркала, U_{M2}	1075 В
Разрешающая способность (по основанию), R	8512

Напряженность электрического поля и ее составляющие определяются соотношениями:

$$E_{p1} = -\text{grad } \varphi, \tag{3}$$

$$\begin{cases} E_{p1x} = -\frac{\partial \varphi}{\partial x} = -\frac{2U_{push}}{a^2} x, \\ E_{p1y} = -\frac{\partial \varphi}{\partial y} = \frac{2U_{push}}{a^2} y, \\ E_{p1z} = -\frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0. \end{cases} \tag{4}$$

В поле с потенциалом (2) легко могут быть проинтегрированы точные уравнения движения ионов:

$$\begin{cases} m\ddot{x} + \frac{2U_{push}}{a^2} qx = 0, \\ m\ddot{y} - \frac{2U_{push}}{a^2} qy = 0. \end{cases} \tag{5}$$

Решениями этих уравнений будут

$$\begin{cases} x = x_0 \cos(\omega t) + \frac{V_{0x}}{\omega} \sin(\omega t), \\ y = y_0 \text{ch}(\omega t) + \frac{V_{0y}}{\omega} \text{sh}(\omega t), \end{cases} \tag{6}$$

где x_0, y_0 и V_{0x}, V_{0y} — начальные координаты и составляющие начальной скорости иона по осям X и Y соответственно, а ω определяется выражением (7):

$$\omega = \sqrt{\frac{2U_{push}}{a^2} \frac{q}{m}}. \tag{7}$$

Рассмотрим движение иона, стартующего с оси непрерывного пучка ($x_0 = 3.8$ мм, $y_0 = 0$) с нулевой начальной скоростью ($V_{0x} = V_{0y} = 0$). Уравнения его движения и скорости имеют вид:

$$x = x_0 \cos(\omega t), \tag{8}$$

$$\dot{x} = -x_0 \omega \sin(\omega t). \tag{9}$$

Время t_{p1} , за которое этот ион достигнет границы с однородным полем ($x = 0$), будет

$$t_{p1} = \frac{1}{\omega} \arccos(0) = \frac{1}{\omega} \frac{\pi}{2}. \tag{10}$$

Заметим, что время это одинаково для всех ионов, стартующих с оси x с нулевыми скоростями. Это говорит о наличии промежуточного временного фокуса на выходе из неоднородного поля у палсера-монополя.

Время разворота τ в неоднородном поле определяется из первого уравнения системы (6):

$$\tau = \frac{2}{\omega} \operatorname{arctg} \frac{V_{0x}}{x_0 \omega}. \quad (11)$$

Раскладывая арктангенс в выражении (11) в ряд Тейлора и оставляя в нем только первый член и учитывая, что $x_0 \approx a$, получим выражение (12), связывающее времена разворота τ для неоднородного и τ_0 однородного полей:

$$\tau \approx \frac{a^2 V_{0x} m}{U_{\text{Push}} x_0 q} \approx \frac{a V_{0x} m}{U_{\text{Push}} q} = \frac{1}{2} \tau_0. \quad (12)$$

Таким образом, поскольку $\Delta T, \Delta T_0 \ll \tau, T \approx T_0$, то разрешающая способность R масс-спектрометра с палсером-монополем с учетом времени разворота будет примерно в 2 раза больше, чем R_0 у прототипа, т. е. у масс-спектрометра с палсером с однородным полем:

$$R = \frac{T}{2(\Delta T + \tau)} \approx \frac{T_0}{2(\Delta T_0 + \frac{1}{2} \tau_0)} \approx 2R_0. \quad (13)$$

Выражение (13) является общим теоретическим выводом, показывающим возможности и преимущества использования неоднородных полей во времяпролетной масс-спектрометрии. Ниже приводится расчет разрешающей способности для МХ-5303 при ортогональном вводе ионов с помощью палсера-монополя.

Скорость, с которой ион, стартовавший с оси непрерывного пучка, вылетит из монополя определяется следующим выражением:

$$V_{p1} = x_0 \omega \sin(\omega t_{p1}); \quad (14)$$

время пролета однородного участка палсера t_{p2} и кинетическая энергия ε_0 на выходе палсера находятся из выражений (15), (16):

$$t_{p2} = \frac{V_{p2} - V_{p1}}{qE_{p2}}, \quad (15)$$

$$\varepsilon_0 = \frac{mV_{p2}^2}{2}, \quad (16)$$

где $V_{p2} = \sqrt{\frac{2}{m} \left(\frac{mV_{p1}^2}{2} - qU_{\text{Acc}} \right)}$ и $E_{p2} = \frac{0 - U_{\text{Acc}}}{p - a}$ —

скорость иона на выходе из ортогонального ускорителя и напряженность поля однородного участка палсера.

Сумма времен пролета двух участков палсера даст нам общее время пролета ионом всего палсера:

$$t_p = t_{p1} + t_{p2}. \quad (17)$$

Далее ион попадает в масс-анализатор и пролетает бесполое пространство за время $t_{f1} = \frac{h1}{V_{p2}}$ и тормозящий слой зеркала за время $t_{M1} = \frac{V_{M1} - V_{p2}}{qE_{M1}}$,

где $V_{M1} = \sqrt{\frac{2}{m} \left[\left(\frac{mV_{p2}^2}{2} \right) - q(U_{M1} - U_{\text{Acc}}) \right]}$ и $E_{M1} = \frac{U_{\text{Acc}} - U_{M1}}{s1}$. Затем тормозится до полной остановки и затем ускоряется во втором слое зеркала

за время $2t_{M2} = -2 \left(\frac{mV_{M1}}{qE_{M2}} \right)$, где $E_{M2} = \frac{U_{M1} - U_{M2}}{s2}$.

Вновь пролетает первый слой зеркала за время t_{M1} и, наконец, пролетев бесполое пространство за время $t_{f2} = \frac{h2}{V_{p2}}$, попадает на детектор. Суммарное

время пролета ионом ортогонального ускорителя и анализатора будет равно

$$T = t_p + t_{f1} + 2t_{M1} + 2t_{M2} + t_{f2} = 76672.83 \text{ нс}. \quad (18)$$

Аналогичным образом путем замены в соответствующих выражениях x_0 на $(x_0 - d)$ и на $(x_0 + d)$ рассчитываются общие времена пролета T_2 и T_3 и значения кинетической энергии ε_2 и ε_3 для крайних по сечению непрерывного пучка ионов. Взяв сумму разностей этих времен пролета и времени пролета иона, стартового с оси, получим ширину спектрального пика по основанию и соответственно разрешающую способность по основанию без учета времени разворота:

$$2\Delta T = (T_2 - T_0) + (T_0 - T_3) = 0.165 \text{ нс}, \quad (19)$$

$$R_e = \frac{T_0}{2\Delta T} = 464\,000. \quad (20)$$

Следует отметить, что значения времен пролета ионов было получено при новых оптимальных значениях потенциалов на зеркалах анализатора (табл. 2). Это произошло из-за того, что неоднородная полевая структура сместила пространственно-временной фокус с плоскости детектора, что соответственно потребовало подстройки анализатора.

Рассмотрим теперь влияние неоднородного поля палсера-монополя на время разворота и на разрешающую способность анализатора.

Поскольку в палсер-монополь влетает тот же непрерывный пучок ионов, что и в палсер с однородным полем, для которого из условия (1) определены и разброс начальных скоростей $\pm V_{0x}$, и соответствующий ему угол расходимости входного пучка α , имеем:

$$\dot{x} = -x_0 \omega \cdot \sin(\omega t) + V_{0x} \cos(\omega t), \quad (21)$$

где $V_{0x} = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}} \cdot \sin \frac{\alpha}{2}$ — начальная скорость иона вдоль оси X; α — угол полного раствора входного пучка; ε — энергия входного пучка; x_0 — координата старта иона.

Из (20) время до полной остановки иона t_{stop} будет иметь вид

$$t_{\text{stop}} = \frac{1}{\omega} \operatorname{arctg} \frac{V_{0x}}{x_0 \omega}, \quad (22)$$

время разворота τ :

$$\tau = \frac{2}{\omega} \operatorname{arctg} \frac{V_{0x}}{x_0 \omega} = 4.18 \text{ нс}. \quad (23)$$

Заметим, что время разворота для палсера с только однородным полем — 7.84 нс.

Окончательное выражение для разрешающей способности анализатора с палсером-монополем с учетом времени разворота будет:

$$R = \frac{T_0}{2(\Delta T + \tau)} \approx 8512. \quad (24)$$

Даже при оптимальных настройках анализатора разрешающая способность прибора с палсером-монополем сильно зависит от потенциала на стержне. На рис. 4 приводится эта зависимость, из которой видно, что максимальное значение $R \approx 9273$ достигается лишь при $U_{\text{Push}} = 1079$ В. Однако современная элементная база электроники уже позволяет создавать необходимые импульсы, большие 1000 В, поэтому можно утверждать, что

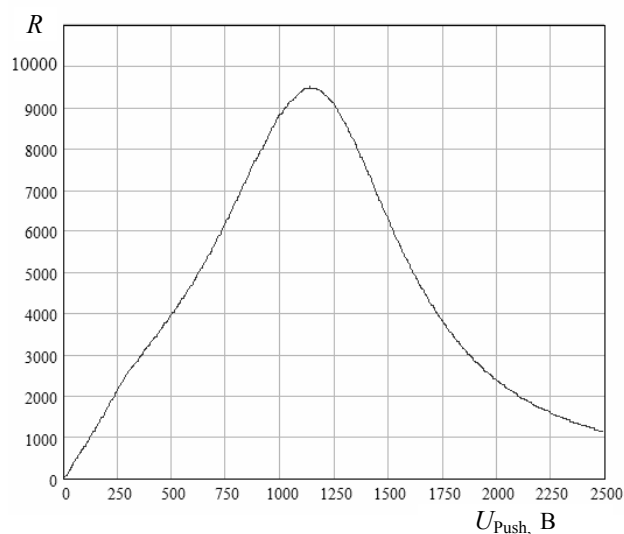


Рис. 4. Зависимость разрешающей способности R от потенциала на стержне монополя U_{Push}

ортогональный ускоритель с неоднородным полем способен повысить разрешающую способность прибора почти в 2 раза.

ВЫВОДЫ

В работе на примере времяпролетного масс-спектрометра МХ-5303 теоретически доказано, что применение неоднородных полей в ортогональном ускорителе позволяет значительно (почти в 2 раза) поднять разрешающую способность прибора при неизменных его геометрических и электрических параметрах.

В ближайшее время в ИАиП РАН планируются провести экспериментальные исследования палсера-монополя. Следует, однако, отметить, что успешное практическое решение задачи еще требует, во-первых, тщательной проработки самой конструкции ортогонального ускорителя, чтобы сохранить чувствительность прибора, и, во-вторых, переделки части электроники, отвечающей за синхронизацию Push- и Pull-импульсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Додонов А.Ф., Чернушевич И.В., Додонова Т.Ф., Разников В.В., Тальрозе В.Л. Метод времяпролетного масс-спектрометрического анализа из непрерывных ионных пучков. А.с. № 1681340А1. Февраль, 1987.
2. Каратаев В.И., Мамырин Б.А., Шмикк Д.В. Новый принцип фокусировки ионных пакетов во времяпролетных масс-спектрометрах // ЖТФ. 1971. Т. 41, № 7. С. 1498–1501.
3. Голиков Ю.К., Краснов Н.В., Бубляев Р.А. Времяпролетный масс-спектрометр. Патент РФ № 2295797. Заявка на изобретение № 2005119734 с приоритетом от 16.06.2005 г.
4. Голиков Ю.К., Краснов Н.В., Бубляев Р.А. Модифицированный масс-рефлектор // Прикладная физика. 2005. Т. 15, № 4. С. 42–50.
5. ([http://www.iai.rssi.ru/Каталог_приборов/Времяпролетный_масс-спектрометр_с_электрораспылением_\(ВПМС_МХ-5303\)](http://www.iai.rssi.ru/Каталог_приборов/Времяпролетный_масс-спектрометр_с_электрораспылением_(ВПМС_МХ-5303))).
6. Голиков Ю.К., Краснов Н.В., Бубляев Р.А. Времяпролетный масс-спектрометр. Заявка на изобретение № 2008114680 с приоритетом от 03.04.2008 г.

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет (Голиков Ю.К.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Краснов Н.В., Бубляев Р.А., Туртия С.Б., Беляев К.А.)

Материал поступил в редакцию 5.06.2008.

**MONOPOLE AS AN ORTHOGONAL ACCELERATOR
FOR TOF ANALYZER****Yu. K. Golikov¹, N. V. Krasnov², R. A. Bublyayev²,
S. B. Turtia², K. A. Belyaev²**¹*Saint-Petersburg State Polytechnical University*²*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The work presents a theoretical bases of a non-uniform electrostatic field application in the pulser of TOF mass-spectrometer. Using TOF mass spectrometer MX-5303 developed in the Institute for analytical instrumentation of the Russian Academy of Sciences as an example, it was shown that monopole use in the scheme of the orthogonal accelerator allows nearly two-fold increase of the device resolution.