

УДК 621.384.668.8: 537.534.1/.8

© М. А. Гаврик, Д. И. Корнев, М. З. Мурадымов

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО ИНТЕРФЕЙСА В СОСТАВЕ ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА МХ 5311

В работе описывается газодинамический интерфейс времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС) МХ 5311 с ортогональным вводом и источником ионов "Электроспрей". Представлены результаты исследования характеристик газодинамического интерфейса ВПМС МХ 5311. Показано, что полная потеря ионного тока при прохождении всего газодинамического интерфейса от области ионообразования до импульсного ортогонального источника масс-анализатора составляет менее 6 порядков.

Кл. сл.: масс-спектрометрия, ВПМС, газодинамический интерфейс, радиочастотный квадруполь, электроспрей, оптимизация параметров, пропускная способность интерфейса

ВВЕДЕНИЕ

В современной масс-спектрометрии существует довольно большой класс источников ионов с ионизацией при повышенном (атмосферном) давлении: химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI), "электроспрей" (ESI), полевая ионизация при атмосферном давлении (AP FI), метод лазерной десорбции/ионизации при атмосферном давлении (AP MALDI), метод ионизации из индуктивно-связанной плазмы (ICP). Таким образом, для транспортировки ионов в высоковакуумную камеру масс-анализатора необходимо преодолеть большой градиент давления (6–7 порядков), что обеспечивается системой дифференциальной откачки (СДО), состоящей из нескольких ступеней (от двух до четырех) с разным давлением остаточных газов в каждой из них. При такой транспортировке происходят значительные потери интенсивности ионного пучка, что влечет за собой в первую очередь снижение чувствительности прибора, а также ряда других характеристик. В исторически первых появившихся интерфейсах потери ионов составляли 7–8 порядков [1, 2]. Введение газонаполненных радиочастотных (РЧ) проводников позволило ощутимо увеличить эффективность транспортировки ионов через интерфейс масс-спектрометра [3]. Результатом воздействия РЧ-поля на пучок является его удержание в радиальном направлении, а взаимодействие ионов с остаточным газом приводит к их "охлаждению" и, следовательно, к уменьшению фазового объема пучка. Все это в совокупности приводит к увеличению эффективности его дальнейшей транспорти-

ровки. В настоящий момент столкновительное "охлаждение" ионов в газонаполненных РЧ мультипольных транспортирующих системах газодинамических интерфейсов применяется практически во всех масс-спектрометрических комплексах с вышеперечисленными источниками ионов.

Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадруполя проведен в работе [4]; в работе [5] представлены результаты экспериментальных измерений энергетических и угловых распределений пучка за РЧ столкновительным квадруполем. Применение РЧ-проводников позволяет снизить энергетический разброс в пучке ионов с 50 эВ на выходе из первой ступени СДО [6] до единиц электрон-вольт на выходе из РЧ-проводника [4] практически без потери интенсивности.

В ИАП РАН разработан и создан времяпролетный масс-спектрометр (ВПМС) МХ 5311 с источником ионов ESI/APCI и ортогональным вводом ионов в масс-анализатор (рис. 1). В конструкции прибора реализован газодинамический интерфейс с радиочастотным охлаждением в газонаполненном транспортирующем квадруполе.

Данная работа направлена на экспериментальное изучение характеристик газодинамического интерфейса в составе ВПМС МХ 5311 и их влияния на аналитические параметры прибора в целом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки по изучению характеристик газодинамического интерфейса в составе ВПМС МХ 5311 представлена на рис. 2.

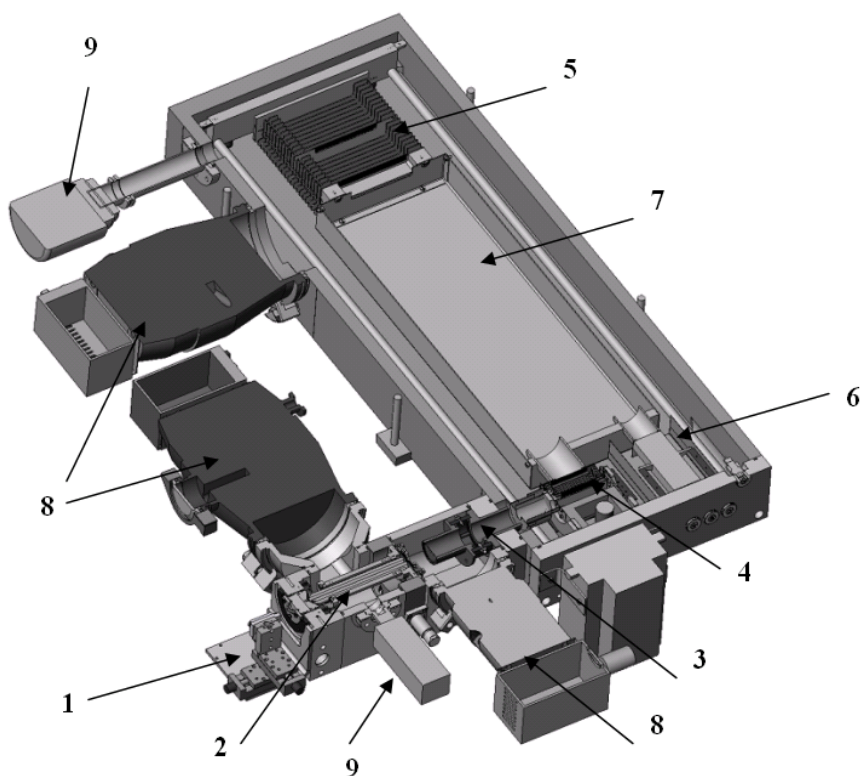


Рис. 1. Времяпролетный масс-спектрометр MX 5311, аналитическая часть (в разрезе). 1 — источник ионов; 2 — транспортирующий квадруполь; 3 — линзовая система; 4 — ортогональный ускоритель; 5 — ионное зеркало; 6 — детектор; 7 — дрейфовое пространство; 8 — турбомолекулярные насосы; 9 — датчики давления

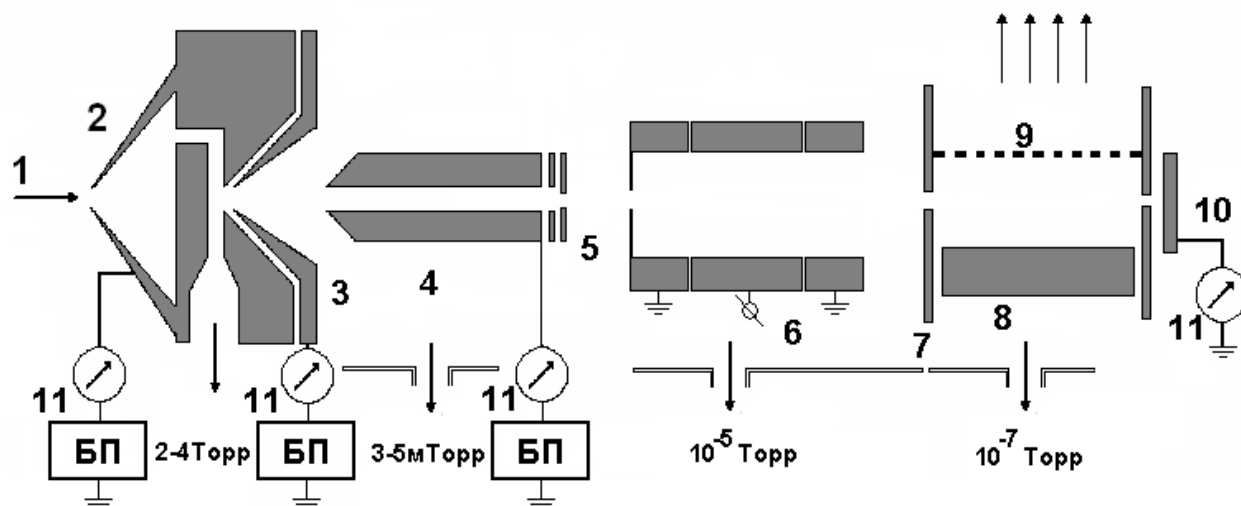


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 — источник ионов; 2 — сопло; 3 — скиммер; 4 — транспортирующий квадруполь; 5 — система диафрагм; 6 — линзовая система; 7 — входная щель ортогонального ускорителя (ОА) ВПМС; 8 — выталкивающий электрод ОА; 9 — сеточный электрод ОА; 10 — коллектор; 11 — электрометрические усилители (ЭМУ); БП — блок питания

Ионы, образованные при атмосферном давлении методом ESI, поступают в газодинамический интерфейс через сопло 2 диаметром 0.3 мм и скиммер 3 диаметром 1 мм — во вторую ступень СДО. Фоновое давление остаточных газов за соплом составляет 2–4 Торр, что достигается при помощи механического насоса со скоростью откачки 5 л/с. За скиммером, задачей которого является отбор потока газа с "вмороженными" ионами, располагается радиочастотный транспортирующий квадруполь 4. На вход в радиочастотный транспортирующий квадруполь поступают ионы с энергетическим распределением порядка 50 эВ, а распределение ионов по углу может достигать 60° и определяется раствором скиммера [3]. Для сужения энергетического распределения в ионном пучке и уменьшения его углового распределения был применен радиочастотный транспортирующий газонаполненный квадруполь со следующими параметрами: стержни диаметром 6 мм и длиной 117 мм, диаметр вписанной окружности квадруполя равен 5 мм. На стержни квадруполя в соответствии с [4, 5] подавалось высокочастотное напряжение частотой 2.5 МГц и амплитудой до 1000 В. Энергия ионов на выходе из РЧ-квадруполя задавалась разницей в напряжении между постоянной составляющей потенциала стержней и земляным потенциалом входной щели ортогонального ускорителя 7 и равна 20 В. Это значение согласовано с геометрией и режимом работы импульсного ортогонального ускорителя и масс-анализатора (рис. 1). Давление в камере квадруполя составляло 3–5 мТорр, что достигалось при помощи турбомолекулярного насоса со скоростью откачки 250 л/с.

За квадруполем располагаются две диафрагмы 5 с диаметрами 2 мм и 0.5 мм. Диафрагмы предназначены для формирования узкого пучка ионов на выходе из квадруполя [4, 5].

Между квадруполем и ортогональным ускорителем установлена линзовая система 6, состоящая из входной заземленной диафрагмы с отверстием 3 мм, ограничивающей диаметр ионного пучка; одиночной линзы, представляющей собой цилиндр, составленный из четырех секторов, каждый из которых имел регулируемый потенциал, и заземленной входной щели ортогонального ускорителя 7 шириной 1 мм. Ее задачей является формирование максимально параллельного и узкого пучка ионов на входе в ОА. Прохождение ионного пучка по центру оси между выталкивающим 8 и сеточным 9 электродами ОА контролировалось измерением профиля тока на коллектор 10.

Ионный ток последовательно контролировался на следующих элементах газодинамического интерфейса: сопло 2, скиммер 3, стержни радиочастотного транспортирующего квадруполя 4, коллектор ортогонального ускорителя 10. Измерение ионного тока на скиммере проводилось в режиме

Результаты измерений ионного тока, регистрируемого на различных элементах интерфейса

Измеряемая величина		Значение
Ток I (А)	Сопло	$1 \cdot 10^{-6}$
	Скиммер	$2.7 \cdot 10^{-10}$
	Стержни	$2.0 \cdot 10^{-10}$
	Коллектор	$2.5 \cdot 10^{-12}$
Отношение токов	$I_{\text{сопло}} / I_{\text{колл.}}$	$4 \cdot 10^5$

запирания ионов положительным потенциалом стержней квадруполя. Захват ионов на стержни квадруполя при измерении ионного тока на них достигался подачей отрицательного напряжения порядка –100 В на все четыре стержня. Для измерения ионных токов на элементах интерфейса использовались подвешиваемые электрометрические усилители.

В работе применялся источник ионов ESI с использованием водно-ацетонитрильного раствора грамицидина С концентрацией 10^{-5} М. Оптимизация работы интерфейса осуществлялась методом поэтапного получения максимального ионного тока на элементах транспортирующей системы. Результаты измерений ионного тока на элементах интерфейса приведены в таблице. Из этих данных видно, что потери ионного тока при прохождении всего газодинамического интерфейса с газонаполненным транспортирующим радиочастотным квадруполем составили менее 6 порядков. Потери ионного тока, найденные как разница между током в первой ступени СДО (на стержнях квадруполя) и на коллектор, оказались меньше, чем в традиционных системах, и составили всего два порядка. Этого эффекта удалось достичь благодаря уменьшению энергораспределения транспортируемых ионов и сужению поперечного размера пучка. Таким образом, в данном интерфейсе не только возможен существенный рост чувствительности за счет увеличения трансмиссии ионов, но и улучшение разрешающей способности за счет улучшения параметров формируемого пакета ионов (уменьшения поперечного размера и энергораспределения).

Для экстракции ионного пучка из радиочастотного квадрупольного поля и его формирования на выходном торце квадруполя установлены две диафрагмы 5 (рис. 1). На рис. 3 представлены графики зависимостей ионного тока на коллекторе ортогонального ускорителя 10. Условия эксперимента взяты из работы [4]. На рис. 3, а, представлена зависимость тока ионного пучка на коллектор при фиксированном значении напряжения на второй диафрагме $U_2 = -25$ В. Видно, что максимум ионного тока на коллектор поступает

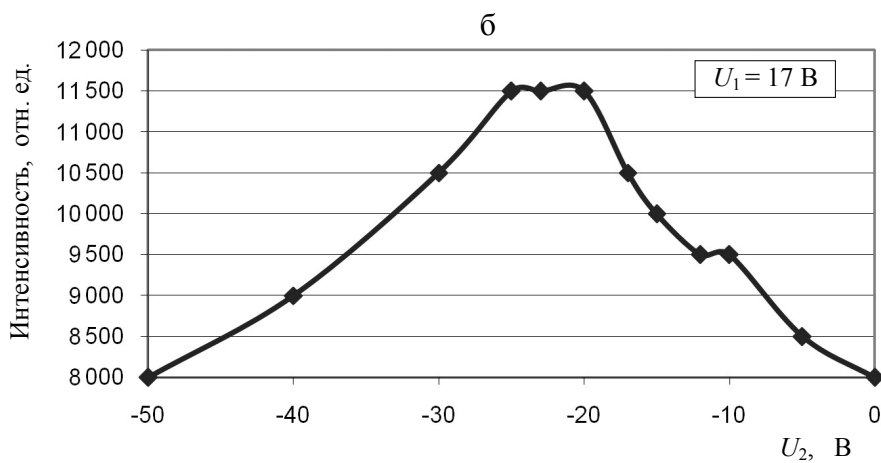
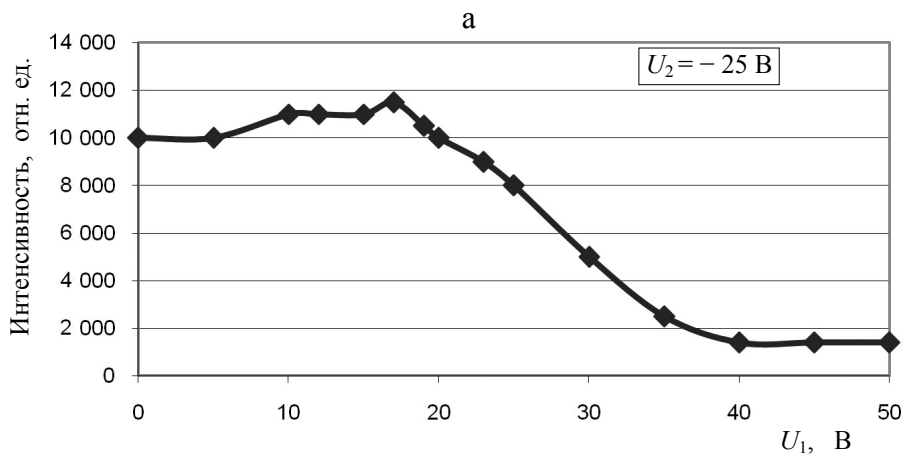


Рис. 3. Графики зависимости ионного тока на коллектор от напряжения на диафрагмах на выходе квадруполя.

а — зависимость ионного тока от напряжения U_1 , подаваемого на первую диафрагму, при фиксированном напряжении на второй диафрагме $U_2 = -25$ В; б — зависимость ионного тока от напряжения U_2 , подаваемого на вторую диафрагму, при фиксированном напряжении на первой диафрагме $U_1 = 17$ В

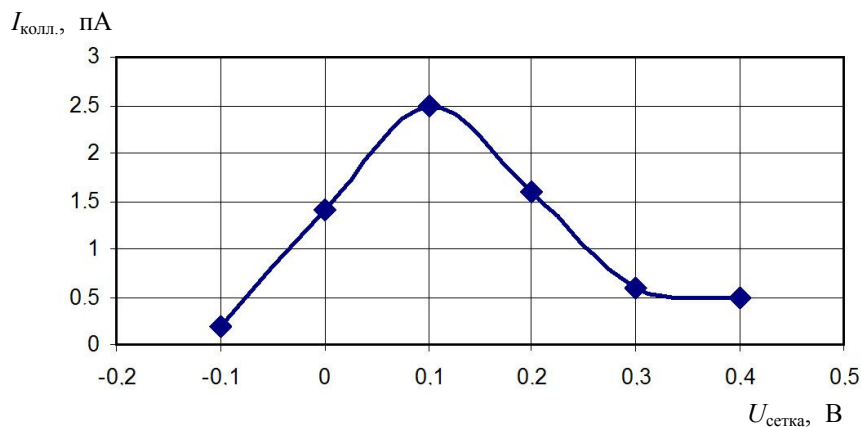


Рис. 4. Зависимость ионного тока $I_{\text{колл.}}$ на коллектор ортогонального ускорителя от напряжения $U_{\text{сетка}}$ на управляющем сеточном электроде

при подаче напряжения, несколько меньшего постоянной составляющей потенциала стержней, равной +20 В. Создание небольшого тянущего поля позволяет более эффективно экстрагировать

ионы из квадруполя и преодолевать его краевое поле в непосредственной близости от выходного торца. Первая диафрагма расположена максимально близко к торцу квадруполя, ограничением

является возможность возникновения электрического пробоя между первой диафрагмой и стержнями квадруполя.

На рис. 3, б, представлена зависимость тока ионного пучка, регистрируемого на коллекторе ортогонального ускорителя, от напряжения на второй диафрагме при фиксированном значении напряжения на первой диафрагме $U_1 = 17$ В. Видно, что максимум ионного тока на коллекторе имеет некоторое плато при напряжении, подаваемом на вторую диафрагму в диапазоне $-25 \dots -20$ В. Форма пика ионного тока на рис. 3, б, позволяет предположить равномерность распределения ионов в поперечном сечении ионного пучка, выходящего из радиочастотного квадруполя при $U_1 = 17$ В и приходящего на входную щель ортогонального ускорителя. Кроме того, наличие плато позволяет говорить о постоянстве ионного тока при выбранных настройках и соответственно устойчивости работы интерфейса.

На параметры времяпролетного масс-анализатора существенно влияют параметры ионного пучка, поступающего в ортогональный ускоритель. К таким параметрам относятся угловое расхождение пучка и параллельность его оси выталкивающему электроду в ортогональном импульсном ускорителе. На рис. 4 представлена зависимость ионного тока на коллекторе от напряжения на управляющем сеточном электроде ортогонального ускорителя. Смещение максимума ионного тока на коллектор от нулевого значения напряжения, подаваемого на управляющую сетку, по видимому, связано с неидеальной соосностью интерфейса и свидетельствует о необходимости электрической коррекции положения пучка в ортогональном ускорителе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально получены характеристики газодинамического интерфейса в составе времяпролетного масс-спектрометра МХ 5311, разработанного в Институте аналитического приборостроения РАН по целевой научно-технической программе "Разработка уникальных научно-исследовательских приборов и оборудования для учреждений РАН".

Потери ионного тока при прохождении всего газодинамического интерфейса от области ионообразования до импульсного ортогонального источника масс-анализатора составляют менее 6 по-

рядков. Охарактеризованы параметры ионного пучка, поступающего в ортогональный ускоритель времяпролетного масс-анализатора.

Полученные контролируемые параметры — остаточное давление газа в ступенях дифференциальной откачки и рабочие напряжения на элементах интерфейса — можно считать оптимальными для данной конструкторской реализации и принять их за стандарт при настройке прибора в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В. и др. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении — метод масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ // ДАН СССР. М.: 1984. Т. 277, № 2. С. 379–384.
2. Fenn J.B., Craig M.W., Dreyer R.N., Yamashita M. Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers // Anal. Chem. 1985. V. 57, N 3. P. 675–679.
3. Богородников А.Г., Веренчиков А.Н., Чуприков А.В., Щербаков А.П. Транспортировка ионных пучков в газодинамических источниках ионов. Препринт № 28. НТО АН СССР, Институт аналитического приборостроения, Ленинград, 1989.
4. Явор М.И., Никитина Д.В., Веренчиков А.Н., Щербаков А.П., Козлов Б.Н. Расчет параметров ионного пучка, выходящего из газонаполненного радиочастотного квадруполя // Научное приборостроение. 2005. Т. 15, № 3. С. 40–53.
5. Мурадымов М.З., Кириллов С.Н., Курнин И.Н. и др. Измерение характеристик ионного пучка на выходе из газонаполненного квадруполя // Научное приборостроение. 2006. Т. 16, № 3. С. 59–66.
6. Douglas D.J., French J.B. Mass spectrometer and method and improved ion transmission. Патент US 4964746. 1989.
7. Додонов А.Ф., Чернушевич И.В., Додонова Т.Ф., Разников В.В., Тальрозе В.Л. А.с. СССР № 1681340А1, февраль 1987.

**Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург**

Контакты: Корнев Дмитрий Ильич,
kornevdi@gmail.com

Материал поступил в редакцию 3.09.2010.

INVESTIGATION OF CHARACTERISTICS OF A GAS-DYNAMIC INTERFACE BANDWIDTH TIME-OF-FLIGHT MASS-SPECTROMETER MX 5311

M. A. Gavrik, D. I. Kornev, M. Z. Muradymov

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg Saint-Petersburg

In the work the gas-dynamic interface time-of-flight mass spectrometer MX 5311 with orthogonal input of ions and the ESI ion source is described. The results of the research of gas-dynamic interface bandwidth TOFMS MX 5311 are presented. It is shown that the complete loss of ion current during the passage of gas-dynamic interface from the field ionization chamber to the mass analyzer is less than 6 orders of magnitude.

Keywords: mass-spectrometry, TOF MS, gas-dynamic interface, radiofrequency quadrupole, electrospray, parameters optimization, bandwidth interface