

УДК 621.384.8

© Д. А. Кузьмин, М. З. Мурадымов, Н. В. Краснов, Т. В. Помозов, А. Н. Арсеньев

ТРАНСПОРТИРОВКА ИОНОВ В ИСТОЧНИКАХ С ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ. I. СУБСТАНТИВНАЯ ГЕОМЕТРИЯ

Проведено экспериментальное изучение и численное моделирование влияния геометрических и электрических параметров источников ионов с ионизацией при атмосферном давлении на транспортировку ионов от места ионообразования до входа в вакуумный интерфейс анализатора. Показана возможность эффективного управления потоком ионов с минимально возможными потерями в плотном газе. Выяснено, что основным источником потери ионов при транспортировке в покоящемся газе является движение по силовым линиям электрического поля замыкающихся, в частности, на краях отверстий электродов в источнике ионов. Влияние на поток ионов рассеяния в плотном газе и объемного заряда второстепенно в исследованной геометрии источника ионов и условиях.

Кл. сл.: коронный разряд, мениск распыляемой жидкости, ионный поток, объемный заряд

ВВЕДЕНИЕ

Источники ионов с ионизацией при атмосферном давлении давно и широко применяются в аналитическом приборостроении — масс-спектрометрия, спектрометрия ионной подвижности, анализаторы которых работают при пониженном давлении до 10^{-7} Торр. В источниках ионов с ионизацией при атмосферном давлении реализуются в большинстве своем мягкие методы ионизации: электрораспыление анализируемых растворов, ионизация в плазме коронного разряда газов и паров веществ, либо фотоионизация. Такие источники ионов нашли широкое применение при решении задач органической и биоорганической химии, иммунологии, медицины; в диагностике заболеваний, биохимических исследованиях, фармацевтике, проведении анализов в протеомике, метаболомике и криминалистике; для следового анализа биохимических маркеров, наркотиков и их метаболитов в биологических тканях и жидкостях; в экологии.

В процессе транспортировки ионов от эмитирующей поверхности — коронирующего острия или мениска электрораспыляемого раствора, кривизна поверхности которых одного порядка, — к выходной диафрагме (соплу), отделяющей область источника ионов с атмосферным давлением от вакуумной системы анализатора, ионы движутся непрерывным потоком в неоднородном электрическом поле и в потоке спутного газа. В основном движение ионов осуществляется по силовым линиям электрического поля, которые начи-

наются от эмитирующей поверхности и замыкаются на плоскости противоиэлектрода (сопле) и краях входного отверстия в сопло. Таким образом, в покоящемся газе ионы осаждаются на противоиэлектроде (сопле) и не проходят за него. При организации потока газа через сопло в вакуумную часть прибора "вмороженные" в плотный газ ионы перераспределяются и частично с газом проникают за противоиэлектрод (сопло). Учитывая высокую напряженность электрического поля у края входного отверстия в сопло, в вакуумную систему прибора попадает небольшая часть из всех ионов находящихся в окрестности входного отверстия. По оценке, приведенной в работе [1], потери ионов составляют 2–3 порядка. Увеличение отверстия в противоиэлектроде (сопле) для большего проникновения ионов в вакуумную область нецелесообразно, т. к. нагрузка на систему вакуумной откачки газа-носителя (воздуха) слишком велика, при этом вакуумные условия не позволяют эффективно проводить транспортировку и фокусировку потока ионов в приборе. Эти недостатки присущи практически всем источникам ионов с ионизацией при атмосферном давлении. Таким образом, транспортировка ионов в источниках ионов, работающих при атмосферном давлении, особенно для методов электроспрей и ионизации в коронном разряде, основана на сочетании двух механизмов: движение ионов в постоянном электрическом поле и движение ионов и нейтральных частиц в потоке газа при атмосферном давлении.

Транспортировка ионов в источнике с атмосферным давлением с помощью потока газа пока-

зана в [2], где область ионообразования — (эмитирующее острие—противоэлектрод) пространственно отделены от входной апертуры анализатора, и на ионы, образовавшиеся в электрически изолированном пространстве, воздействуют сложно организованным закрученным газовым потоком, так что ионы, образовавшиеся в области ионизации (в коронном разряде), вытягиваются в область обратного потока и транспортируются, фокусируясь вихревым ядром на вход апертуры анализатора. Реализация такого способа транспортировки ионов газовым потоком сопряжена с большими газовыми потоками, применяемыми при работе источника ионов. Для организации вихревой струи необходим поток газа в 10^5 раз больший потока газаносителя в хроматографической колонке и в 10^2 раз больший потока газа с ионами, поступающего через апертуру в анализатор, что в свою очередь приводит к потере хроматографического разделения.

Примеры движения ионов в постоянном электрическом поле приведены в [3–11], их можно разделить на три разновидности этого способа. В [3–5] образование ионов и их прямая транспортировка к входной диафрагме анализатора происходит в электрическом поле, формируемом между эмитирующей поверхностью и выходной диафрагмой (соплом), движущихся в потоке плотного газа и проходящего через отверстие в сопле в область вакуума. В [6] выходная диафрагма (сопло) заменена на отрезок тонкого капилляра, что не меняет сути прямой транспортировки ионов.

Для борьбы с неиспарившимися крупными каплями в [7] при прямой транспортировке ионов используется встречный поток газа, истекающего в сторону эмитирующей поверхности из кольцевого канала образуемого двумя расположенными друг за другом входными в анализатор диафрагмами. Во всех рассмотренных случаях прямой транспортировки ионов в постоянном электрическом поле движение ионов происходит по силовым линиям поля, которые начинаются от эмитирующей поверхности, как правило, представляющей собой малоразмерную область, близкую к точке, и заканчиваются на плоскости диафрагмы во много раз превышающей эмитирующую поверхность. Движение по силовым линиям постоянного электрического поля [12] приводят к снижению плотности ионов по оси системы.

Другая реализация способа транспортировки ионов при атмосферном давлении представлена в [8–11]. В этом варианте транспортировки ионов их движение первоначально осуществляется по оси между эмитирующей поверхностью и противоэлектродом, которая расположена перпендикулярно оси входной диафрагмы в анализатор. Для направления ионов в анализатор используется до-

полнительный электрод под потенциалом, в результате чего в источнике образуется такая структура поля, при которой заряженные частицы по силовым линиям направляются к диафрагме на входе в анализатор, например, [8, 9]. В этом варианте транспортировки ионов используются в основном совмещенные механизмы транспортировки: движение ионов в постоянном электрическом поле и движение ионов и нейтральных частиц в потоке газа-испарителя и газа-распылителя при атмосферном давлении. К недостаткам такого решения транспортировки ионов можно отнести: высокотемпературный нагрев газа испарителя, например, до $700\text{ }^\circ\text{C}$ [10]; сложность оптимальной настройки системы транспортировки ионов из-за неоднозначности положения оптимального положения области существования ионов по критерию плотности тока ионов, необходимой для обеспечения чувствительности анализа; достаточности напряженности электрического поля, полученного при помощи дополнительного электрода, для оптимального воздействия на процесс транспортировки ионов; критичность получения оптимального режима распыления—испарения—зарядки у эмитирующей поверхности от внешних условий; отсутствие универсальности работы системы транспортировки для ионов различной физико-химической природы.

Интересна система транспортировки непрерывного потока заряженных частиц при атмосферном давлении [13], заключающаяся в том, что эмитирующая поверхность — поток заряженных частиц, движущийся ортогонально оси анализатора ("ионное облако" [13]) находится в сложном по структуре поперечном постоянном электрическом поле, создаваемом между вспомогательным и кольцевым электродами, а через отверстие в кольцевом электроде проникает электрическое поле во входную диафрагму анализатора, выполненную в виде микроканальной пластины. Геометрия и напряжения на электродах выбраны таким образом, что форма эквипотенциалей и силовых линий электрического поля характерны для фокусировки заряженных частиц, движущихся от эмитирующей поверхности, как если бы они находились в вакууме. Транспортировка заряженных частиц производится на плоскость входной диафрагмы в анализатор. Далее ионы в потоке газа поступают в вакуумную часть анализатора.

Использование вместо входной диафрагмы (сопла) на входе в анализатор микроканальной пластины, с одной стороны, упростило требования к вакуумной системе анализатора, особенно на первой стадии системы дифференциальной откачки, но с другой стороны, существенно осложнило эксплуатацию источника ионов. Во-первых, диаметр каналов в микроканальной пластине со-

ставляет порядка 5 мкм, что приводит практически к их мгновенному засорению пылевыми частицами в газе или неиспарившимися микрокаплями. Во-вторых, соотношение диаметра канала микроканальной пластины к его длине (толщине пластины) составляет $5 \cdot 10^{-3}$, а в работе [14] показано, что даже при соотношении $5 \cdot 10^{-2}$ и при продувке газом канала при токе пучка ионов порядка 10^{-8} А ионы с оси на входе в канал попадают на стенку канала на выходе. При количестве каналов в микроканальной пластине 500 000 суммарная длина краев каналов составит 7.85 м, что в сравнении с длиной края отверстия сопла, приведенного в [1], в 4500 раз больше, а соответственно и потеря больше, т. к. часть ионов из потока теряется на краях каналов, двигаясь по силовым линиям, что приводит к существенной потере ионов из потока при их прохождении через микроканальную пластину. Таким образом, транспортировка потока заряженных частиц в рассмотренной системе [13], осуществляется в электрическом и газодинамическом полях. Прохождение ионами микроканальной пластины происходит только за счет газового потока, а транспортировка ионов электрическим полем заканчивается на лицевой поверхности пластины с потерями, снижающими чувствительность анализатора.

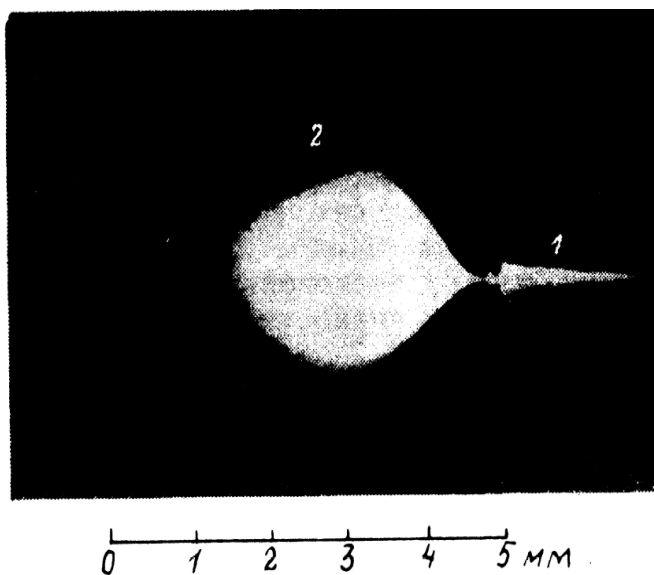


Рис. 1. Фото факела заряженных частиц (2) при электрораспылении потока жидкости из капилляра (1) при атмосферном давлении в системе капилляр—противоэлектрод [15]

Целью работы являлось экспериментальное изучение транспортировки ионов в осесимметричной системе электродов, основанной на независимости процесса транспортировки непрерывного потока ионов от эмитирующей поверхности с минимальными потерями через входную диафрагму анализатора, отделяющую область источника ионов с атмосферным давлением от вакуумной системы анализатора. Таким образом, исследовалась система представляющая собой три относительно независимые области транспортировки ионного потока: 1 — область непрерывного ионообразования, 2 — область формирования непрерывного ионного потока под воздействием электрического поля управляющего электрода, 3 — область формирования слабо расходящегося ионного потока в электрическом поле и транспортировки его к коллектору. В качестве эмитирующей поверхности использовалось коронирующее острие, по своим геометрическим параметрам и образуемой полевой структуре во многом совпадающее с вершиной мениска распыляемой электрическим полем жидкости. Для примера визуализации распределения заряженных частиц в сильном неоднородном электрическом поле можно

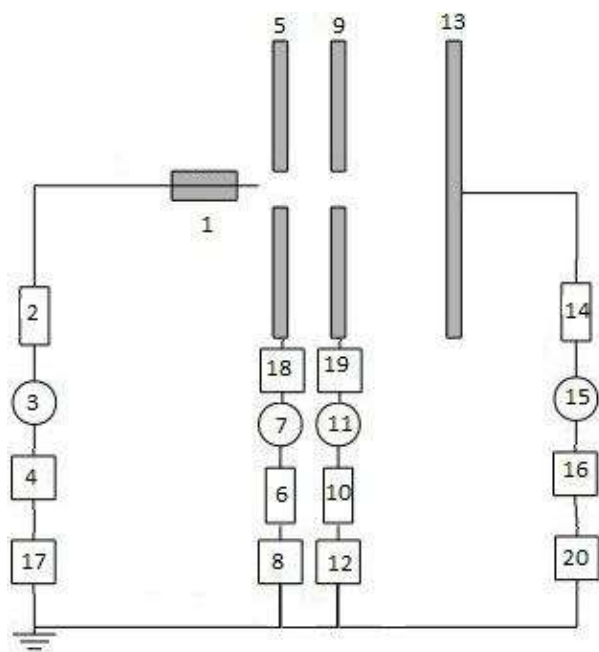


Рис. 2. Схема аналитической части экспериментальной установки.

1 — игла с положительным коронным разрядом; 2, 6, 10, 14 — ограничивающие сопротивления ~ 4 Мом; 3, 7, 11, 15 — электрометры; 4, 8, 12, 20 — высоковольтные управляемые высокостабильные блоки питания; 5 — противоэлектрод (диафрагма); 9 — управляющая диафрагма; 13 — плоский коллектор; 16, 17, 18, 19 — цифровые измерители токов

рассмотреть фото, приведенное на рис. 1 [15] — факел заряженных частиц при электрораспылении потока жидкости из капилляра при атмосферном давлении.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Для экспериментального изучения влияния геометрических и электрических параметров источников ионов с ионизацией при атмосферном давлении при нормальных условиях на транспортировку ионов от места ионообразования до входа в вакуумный интерфейс анализатора (сопло) была создана простая по конструкции и малогабаритная экспериментальная установка. На рис. 2 представлена схема аналитической части экспериментальной установки — расположение электродов и их питание. Для простоты эксперимента в качестве эмитирующей поверхности использовалось острие (игла) (1) с положительным коронным разрядом. Игла последовательно соединялась с ограничивающим сопротивлением (2) $R \sim 4$ Мом, электрометром (3) с диапазоном измерения от 10^{-6} А/В до 10^{-8} А/В и высоковольтным управляемым высокостабильным блоком питания (4) Applied Kilovots HP005PAA025 (+5 кВ). На расстоянии 8 мм от иглы соосно располагался противоэлектрод (5) (диафрагма) с отверстием диаметром 4 мм. Противоэлектрод находился под положительным напряжением и через ограничивающее сопротивление (6) $R \sim 4$ Мом, электрометр (7) с диапазоном измерения от 10^{-6} А/В до 10^{-8} А/В был подключен к высоковольтному управляемому высокостабильному блоку питания (8) Applied Kilovots HP001PAA025 (+1кВ). Далее на расстоянии 2 мм располагалась сменная управляющая диафрагма (9) с внутренним отверстием 2.5 мм или 4.5 мм в зависимости от условий эксперимента. Управляющая диафрагма находилась под отрицательным напряжением и через ограничивающее сопротивление (10) $R \sim 4$ Мом, электрометр (11) с диапазоном измерения от 10^{-6} А/В до 10^{-8} А/В была подключена к высоковольтному управляемому высокостабильному блоку питания (12) Applied Kilovots HP001NAA025 (-1 кВ). За управляющей диафрагмой на расстоянии 2 мм располагался плоский коллектор (13) под отрицательным напряжением, в свою очередь подключенный через ограничивающее сопротивление (14) $R \sim 4$ Мом, электрометр (15) с диапазоном измерения от 10^{-6} А/В до 10^{-8} А/В к высоковольтному управляемому высокостабильному блоку питания (20) Applied Kilovots HP001NAA025 (-1кВ). Таким образом, все элементы (1, 5, 9, 13) аналитической части экспериментальной установки имели независимое пи-

тание по высокому напряжению и возможность измерения протекающих через них токов. Цифровые измерители токов (16, 17, 18, 19) Digital Multimeter также находились под потенциалами соответствующих электродов и коллектора. Питание высоковольтных источников осуществлялось от импульсного блока питания Mean Well S-240-24, подключенного к сети ~ 220 В, потребляемая мощность до 240 Вт, выходным напряжением 24 В и током нагрузки до 10 А, с защитой от перегрузок, короткого замыкания и выбросов питающего напряжения. При помощи персонального компьютера осуществлялась калибровка высоковольтных источников с использованием программы Bus Builder, а программа MSC TOF Software обеспечивала управление высоковольтными блоками. Управляющий сигнал от ПК поступал через преобразователь USB-I²C на адаптер шины, связанный с соответствующими портами плат управления высоковольтными источниками (4, 8, 12, 20). Также через адаптер шины поступало питание 24 В на высоковольтные блоки.

Изучение распределения тока заряженных частиц коронного разряда между электродами экспериментальной установки в зависимости от их геометрии и расположения под воздействием величины задаваемых на электроды потенциалов проводилось по следующей методике. Во всех экспериментах и схемах расположения электродов ток положительного коронного разряда на игле устанавливался приблизительно на уровне 1 мкА. Точная установка тока разряда не требовалась, т. к., с одной стороны, транспортировка ионов изучалась на качественном уровне для понимания величины эффекта, а с другой стороны, на стабильность и величину тока коронного разряда оказывают воздействие колебания и переменная влажность лабораторного воздуха, пары микропримесей и т. д. Система игла—противоэлектрод позволила в описываемых экспериментах получить независимый, относительно стабильный источник заряженных частиц при атмосферном давлении. Напряжения, подаваемые на другие электроды системы, либо не влияли, либо влияли очень слабо на величину тока коронного разряда и не искажали качественного характера результатов.

После проведения цикла измерений производилась при необходимости замена электродов на другие с выбранными диаметрами отверстий и расстояниями между ними. После этого процедура получения коронного разряда с величиной тока порядка 1 мкА и фиксация токов на электродах повторялась в зависимости от подаваемых на электроды (управляющий, коллектор) напряжений.

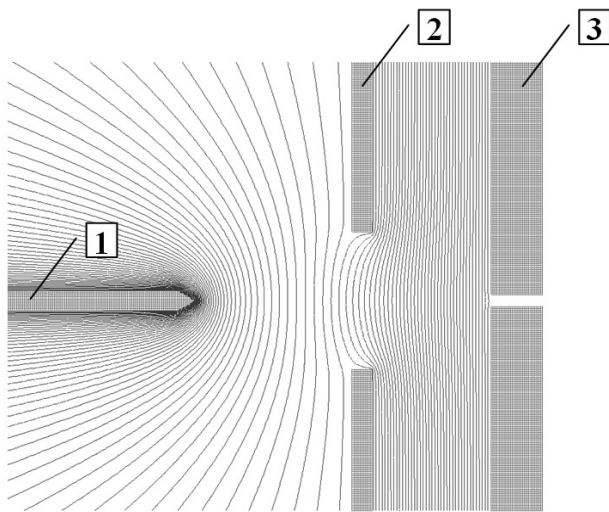


Рис. 3. Численно смоделированная структура электрического поля.

Эквипотенциальные линии в меридиональной плоскости системы: игла 1, противоэлектрод 2 и управляющий электрод 3. Электрические напряжения соответственно: $U_1 = 4000$ В, $U_2 = 1500$ В, $U_3 = -500$ В

В процессе эксперимента на непрерывный постоянный поток ионов, движущийся от коронирующего острия к противоэлектроду воздействует электрическое поле управляющей диафрагмы,

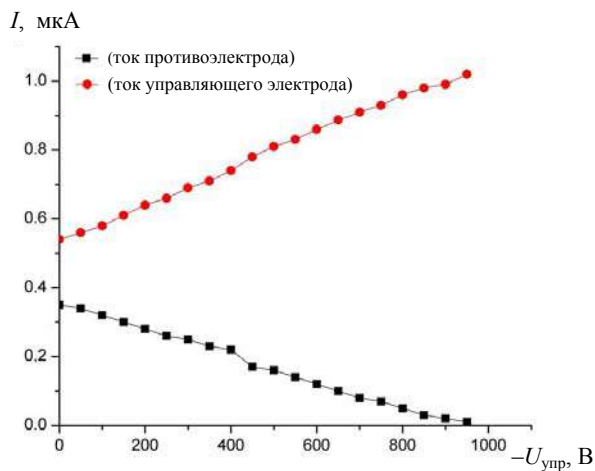


Рис. 4. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и управляющий электрод от величины напряжения на управляющем электроде для диаметра отверстия в управляющем электроде 2.5 мм при постоянном токе разряда

"провисающее" через отверстие в противоэлектроде. Расстояние между противоэлектродом и управляющей диафрагмой, величина подаваемого на нее напряжения позволяют организовать распределение электрического поля, при котором отбор ионов перед отверстием в противоэлектроде эффективно производится с диаметра, большего диаметра отверстия в нем, а силовые линии замыкаются на противоэлектрод также при большем диаметре. В межэлектродном пространстве (противоэлектрод—управляющий электрод) эквипотенциали электрического поля параллельны плоскости управляющей диафрагмы. Структура электрического поля, численно смоделированная в виде распределения эквипотенциальных линий в меридиональной плоскости системы: игла (1), противоэлектрод (2) и управляющий электрод (3), представлена на рис. 3. Электрические напряжения соответственно: $U_1 = 4000$ В, $U_2 = 1500$ В, $U_3 = -500$ В. Так как ионы движутся по силовым линиям электрического поля, которые в свою очередь перпендикулярны эквипотенциалам, то получаем легкую фокусировку и преобразование расходящегося потока ионов в параллельный поток. За управляющей диафрагмой располагается коллектор, которым в реальном источнике ионов является выходная диафрагма — сопло, — электрическое поле которой "провисает" через отверстие в управляющей диафрагме при некотором

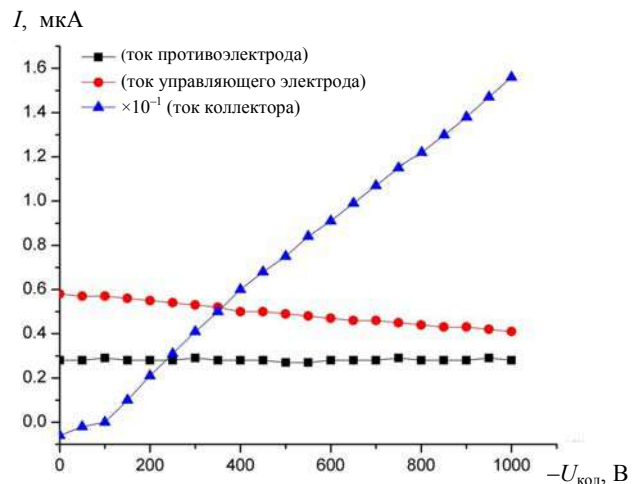


Рис. 5. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод, управляющий электрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в управляющем электроде 2.5 мм при постоянном токе разряда

значении напряжения, подаваемого на выходную диафрагму. Воздействие электрического поля выходной диафрагмы на поток ионов такое же, как и у управляющей диафрагмы при постоянной величине электрического поля, при этом силовые линии электрического поля замыкаются на краю отверстия в выходной диафрагме, а соответственно и ионы оседают на этом краю.

На рис. 4 и 5 представлено распределение тока заряженных частиц, приходящих на соответствующие электроды системы транспортировки при атмосферном давлении в зависимости от напряжений, подаваемых на управляющий и коллекторный электроды соответственно для отверстия в управляющем электроде диаметром 2.5 мм. Перераспределение тока заряженных частиц на противоэлектрод и управляющем электроде в зависимости от величины напряжения, подаваемого на управляющий электрод, представлено на рис. 4. При этом ток коронного разряда I_k , измеренный в цепи коронирующего острья, составлял порядка 1 мкА; все напряжения, поступающие на электроды экспериментальной установки, в соответствии со схемой эксперимента, подавались относительно "земли"; напряжение U_o , подаваемое на острие, составило 4550 В, напряжение на противоэлектроде $U_{п} = 400$ В, таким образом, напряжение между острием и противоэлектродом $U_{o-п}$ составило

4150 В. На управляющий электрод подавалось $U_{упр}$, регулируемое в диапазоне от 0 до -1000 В относительно "земли". Баланс токов, приходящих на электроды, составлял 1 мкА во всем диапазоне изменений $U_{упр}$. При $U_{упр} \sim 950$ В практически весь ток разряда через отверстие в противоэлектрод поступал на управляющий электрод, наибольшая разность напряжений между противоэлектродом и управляющим электродом при максимальном значении подаваемого напряжения составила 1350 В, при этом режим горения коронного разряда не нарушался. Таким образом, удалось отделить процесс непрерывного коронного разряда от влияния управляющих напряжений. Далее исследовалось влияние напряжений, подаваемых на коллектор в данной схеме эксперимента, которым в реальном источнике ионов является сопло — вход в вакуумный интерфейс. Измерения проводились при условиях, в основном аналогичных вышеприведенным, но на управляющий электрод подавалось постоянное напряжение $U_{упр} = -100$ В. Результат перераспределения токов между электродами в рассматриваемом случае в зависимости от величины $U_{кол}$, подаваемого на электрод коллектора приведен на рис. 5. Баланс токов, приходящих на электроды, составлял порядка 0.9 мкА во всем диапазоне изменений $U_{кол}$.

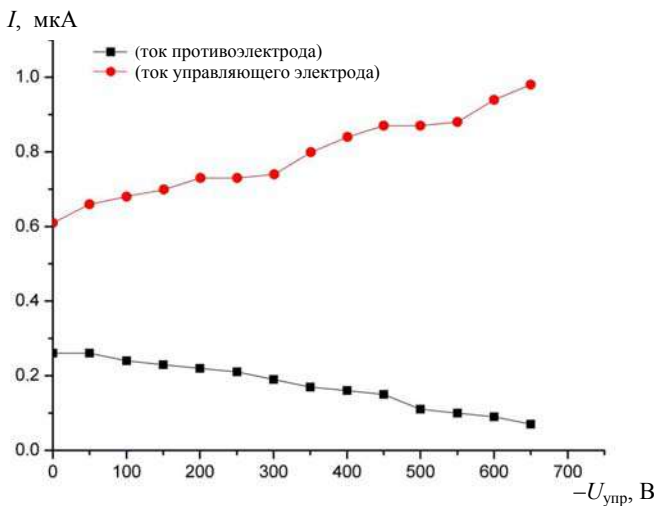


Рис. 6. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и управляющий электрод от величины напряжения на управляющем электроде для диаметра отверстия в управляющем электроде 4.5 мм при постоянном токе разряда

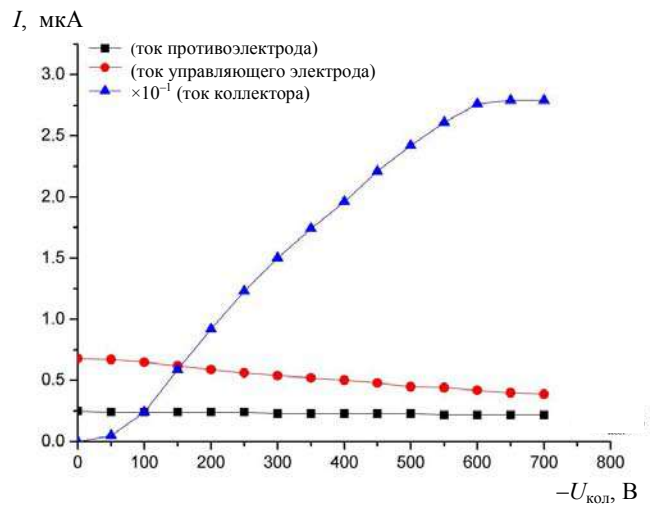


Рис. 7. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод, управляющий электрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в управляющем электроде 4.5 мм при постоянном токе разряда

При $U_{\text{кол}} \sim 1000$ В часть тока разряда, поступившая на коллектор через отверстие диаметром 2.5 мм в управляющем электроде, составила 0.155 мкА, но режим горения коронного разряда не нарушался, а зависимость тока на коллектор имела линейную характеристику, начиная с напряжения, подаваемого на коллектор более 100 В, т. е. когда электрическое поле коллектора эффективно проникало через отверстие в управляющем электроде. Основное перераспределение токов произошло между управляющим электродом и коллектором, при этом ток, поступающий на противоэлектрод, не изменился, т. е. влияния напряжения коллектора на коронный разряд не происходило.

Аналогичные зависимости снимались при использовании управляющего электрода с отверстием диаметром 4.5 мм, рис. 6. Для поддержания коронного разряда незначительно изменились напряжение на острие $U_o = 4360$ В и напряжение на противоэлектроде $U_{\text{п}} = 450$ В, таким образом, напряжение между острием и противоэлектродом $U_{o-\text{п}}$ составило 3910 В. На рис. 6 представлено перераспределение тока коронного разряда между противоэлектродом и управляющим электродом в зависимости от величины напряжения на управляющем электроде. Баланс токов, приходящих на электроды составлял ~ 0.9 мкА во всем диапазоне изменений $U_{\text{упр}}$. При $U_{\text{упр}} \sim 650$ В практически весь ток разряда через отверстие в противоэлектроде поступал на управляющий электрод, при этом режим непрерывного коронного разряда от влияния управляющего напряжения не нарушался. Величина $U_{\text{упр}} \sim 650$ В, при которой происходило практически полное перераспределение тока на управляющий электрод меньше, чем для варианта, представленного на рис. 4, приблизительно на 300 В. Наибольшая разность напряжений между противоэлектродом и управляющим электродом при максимальном значении подаваемого напряжения составила 1100 В. Существенное отличие в поведении зависимости перераспределения токов между электродами от величины $U_{\text{кол}}$ представлено на рис. 7. При величине $U_{\text{кол}} \sim 600$ В зависимость тока, поступающего на коллектор, достигает насыщения, и $I_{\text{кол}}$ составляет 0.275 мкА, что больше в 3 раза, чем при диаметре отверстия в управляющем электроде в 2.5 мм, при том же напряжении $U_{\text{кол}} \sim 600$ В. Но плотность тока, проходящего через отверстие в управляющей диафрагме, практически одинакова для отверстия диаметром 2.5 мм ($\rho = 1.86 \cdot 10^{-8}$ А/мм²) и ($\rho = 1.73 \cdot 10^{-8}$ А/мм²) для отверстия диаметром 4.5 мм, из чего следует, что по оси пучка переносится основная масса заряженных частиц. С другой стороны, из зависимости тока коллектора при диаметре отверстия в управляющем электроде 2.5 мм, приведенной на рис. 5, следует, что увеличение $U_{\text{кол}}$

до ~ 1000 В позволяет получить $I_{\text{кол}} = 0.16$ мкА, а следовательно, увеличить плотность тока ρ до $3.19 \cdot 10^{-8}$ А/мм². Такой вариант транспортирующей системы кажется более предпочтительным по сравнению с вариантом, когда используется управляющий электрод с диаметром отверстия 4.5 мм, кроме того, фокусировка ионов с отверстия большего диаметра, — трудно выполнимая задача.

Выпуклые эквипотенциальные поверхности электрического поля, проходящего через отверстия противоэлектрода и управляющего электрода, задаваемого электрическим напряжением на электродах исследуемой системы, не дают рассеиваться ионным пучкам на фоновом газе. Предположив, что на расстоянии 2 мм между управляющим электродом и центром коллектора пучок имеет цилиндрическую форму, можно сделать оценку ионного тока, поступающего на коллектор на площадку диаметром 0.55 мм, что соответствует диаметру отверстия в сопле [1]. Оценка проводилась для покоящегося газа, движение заряженных частиц происходит строго по силовым линиям на сплошную плоскость коллектора, диаметр отверстия в управляющем электроде 2.5 мм, при $U_{\text{кол}} = 600$ В и соответственно плотности тока $\rho = 1.86 \cdot 10^{-8}$ А/мм², получим $I_{0.55} = 4.4 \cdot 10^{-9}$ А. Общепринятая практика в источниках с ионизацией при атмосферном давлении заключается в том, что пучок ионов движется в окрестностях входа в сопло под воздействием двух факторов: постоянное электрическое поле и ламинарное течение газа, в который "вморожены" ионы. Наличие постоянного электрического поля приводит к тому, что, с одной стороны, значительная часть ионов, движущаяся по силовым линиям электрического поля, оседает на краю отверстия, а с другой стороны, ионы в окрестности входа в сопло вместе с газом проходят через сопло в первую ступень дифференциальной откачки интерфейса масс-спектрометра. Величину влияния этих факторов на общий ионный ток, проходящий за сопло, проще исследовать экспериментально. Для этого надо сравнить описанный режим ввода ионов в сопло с режимом, когда между, например, управляющим электродом и соплом получается бесполеное пространство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена экспериментальная оценка влияния геометрических и электрических параметров источников ионов с ионизацией при атмосферном давлении на транспортировку ионов от места ионообразования до входа в вакуумный интерфейс анализатора на примере источника с ионизацией в коронном разряде. Смоделирована структура электрического поля в исследованной системе

электродов. Показана возможность эффективного управления потоком ионов с минимально возможными потерями в плотном газе, при этом на режим горения коронного разряда не оказываются влияние управляющих напряжений от других электродов. Выяснено, что основным источником потери ионов при транспортировке в покоящемся газе является движение по силовым линиям электрического поля, замыкающихся, в частности, на краях отверстий электродов в источнике ионов. Влияние на поток ионов рассеяния в плотном газе и объемного заряда второстепенно в исследованной геометрии источника ионов и условиях. Режим ввода ионов в сопло в бесполовом пространстве между управляющим электродом и соплом, по-видимому, позволит создать импульсный источник ионов при непрерывном ионообразовании в коронном разряде, что в свою очередь должно привести к увеличению ионного тока, поступающего через сопло в интерфейс и, как следствие, к увеличению чувствительности анализатора. Ожидаемое увеличение тока, поступающего через сопло в рассмотренных условиях, может составить ~ 40 раз по сравнению с [1].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Арсеньев А.Н., Гаврик М.А., Мурадымов М.З., Каюмов А.А.* Исследования и оптимизация системы транспортировки ионных потоков в электрогазодинамических полях из области с атмосферным давлением в область высокого вакуума масс-анализатора // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 4. С. 120–126. URL: <http://213.170.69.26/mag/2010/abst4.php#abst14>.
2. *Первухин В.В., Коломиец Ю.Н.* Система транспортировки ионов от источника ионов при атмосферном давлении к входному отверстию масс-спектрометра вихревой струей // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, вып. 22. С. 50–57.
3. *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А.* Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении метод масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ // ДАН СССР. 1984. Т. 277, № 2. С. 379–383.
4. *Yamashita M., Fenn J.B.* Negative ion production with the electrospray ion source // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 88, no. 20. P. 4671–4675. Doi: 10.1021/j150664a046.
5. *Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Самокиш В.А.* Электроспрей источник ионов с динамическим делителем потока жидкости // Научное приборостроение. 2012. Т. 22, № 3. С. 5–12. URL: <http://213.170.69.26/mag/2012/abst3.php#abst1>.
6. *Frenzen.* Method and device for transport of ions in gas through a capillary. US Patent N 5736740.
7. *Bruins A.P., Covey T.R., Henion J.D.* Ion spray interface for combined liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometry // Anal. Chem. 1987. Vol. 59, no. 22. P. 2642–2646. Doi: 10.1021/ac00149a003.
8. *Xu X., Zhai J., Shui W., Xu G., Yang P.* Adding auxiliary electrode – an effective method for enhancing signal-to-noise ratio in nanospray mass spectrometry // Analytical Letters. Molecular Spectrometry. 2004. Vol. 37, no. 13. P. 2711–2720.
9. *Schneider D.D., Douglas D.J., Chen D.D.V.* An atmospheric pressure ion lens that improves nebulizer assisted electrospray ion sources // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2002. Vol. 13, no. 8. P. 906–913. Doi: 10.1016/S1044-0305(02)00389-6.
10. Источник ионов Turbo V™. Руководство оператора. AB Sciex. URL: <https://sciex.com/Documents/manuals/turbo-v-operator-guide-ru.pdf>.
11. LCMS-8060. URL: <https://www.shimadzu.ru/sites/default/files/lcms-8060-flyer-11.16.pdf>.
12. *Болтачев Г.Ш., Зубарев Н.М.* Аналитическая модель коронного разряда с конического электрода в режиме насыщения // ЖТФ. 2012. Т. 82, вып. 12. С. 28–37.
13. *Gebhard C., Breckenfeld A., Frenzen J.* US Patent N 2006/0186329A1, Aug 24, 2006.
14. *Банных О.А., Поварова К.Б., Капустин В.И.* Новый подход к поверхностной ионизации и дрейф-спектропии органических молекул // ЖТФ. 2002. Т. 72, вып. 12. С. 88–93.
15. *Александров М.Л., Галль Л.Н., Веренчиков А.Н., Краснов Н.В., Шкуров В.А.* Исследование механизма образования катионов в масс-спектрометрии ЭРИ АД // Научное приборостроение. 1991. Т. 1, № 2. С. 3–36. URL: http://213.170.69.26/mag/abst_90s.php?y=91&n=2#abst1.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Кузьмин Д.А.)

Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург (Мурадымов М.З., Краснов Н.В., Помозов Т.В., Арсеньев А.Н.)

Контакты: *Краснов Николай Васильевич*, krasnov@alpha-ms.com

Материал поступил в редакцию: 14.09.2017

TRANSPORT OF IONS IN SOURCES WITH IONIZATION AT ATMOSPHERIC PRESSURE. I. SUBSTANTIVE GEOMETRY

D. A. Kuzmin¹, M. Z. Muradymov², N. V. Krasnov², N. V. Pomofov², A. N. Arseniev²

¹Peter The Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Russia

²Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia

The experimental study and theoretical estimates of the influence of the geometric and electrical parameters of ion sources with ionization at atmospheric pressure on ion transport from the ionization site to the entrance to the analyzer vacuum interface are carried out. The possibility of efficient control of the ion flux with minimal possible losses in a dense gas is shown. It was found out that the main source of ion loss during transport in a stationary gas is the motion along the lines of force of the electric field closing at the edges of the holes of the electrodes in the ion source. The effect of scattering of the ion flux in a dense gas and space charge is of secondary importance in the investigated ion source geometry and conditions.

Keywords: corona discharge, meniscus of sprayed liquid, ion flow, space charge

REFERENCES

1. Arseniev A.N., Gavrik M.A., Muradymov M.Z., Kayumov A.A. [Researches and optimization of the transportation system of ionic streams in electric-gas-dynamic fields from area with atmospheric pressure in area of high vacuum of the mass analyzer]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2010, vol. 20, no. 4, pp. 120–126. (In Russ.). URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2010/abst4.php#abst14>.
2. Pervuhin V.V., Kolomeic Yu.N. [The system of transportation of ions from a source of ions at atmospheric pressure to an entrance opening of a mass spectrometer a vortex stream]. *Pis'ma ZhETF* [JETP Letters], 2012, vol. 38, no. 22, pp. 50–57. (In Russ.).
3. Aleksandrov M.L., Gall L.N., Krasnov N.V., Nikolaev V.I., Pavlenko V.A., Shkurov V.A. [Extraction of ions from solutions at atmospheric pressure a method of mass-spectrometric analysis of bioorganic substances]. *DAN SSSR* [Reports of Academy of Sciences of USSR], 1984, vol. 277, no. 2, pp. 379–383. (In Russ.).
4. Yamashita M., Fenn J.B. Negative ion production with the electrospray ion source. *J. Phys. Chem.*, 1984, vol. 88, no. 20, pp. 4671–4675. Doi: 10.1021/j150664a046.
5. Samokish V.A., Muradymov M.Z., Krasnov N.V. [Electrospray ion source with a dynamic division of fluid flow]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2012, vol. 22, no. 3, pp. 5–12. (In Russ.). URL: <http://213.170.69.26/en/mag/2012/abst3.php#abst1>.
6. Frezen. *Method and device for transport of ions in gas through a capillary*. US Patent N 5736740.
7. Bruins A.P., Covey T.R., Henion J.D. Ion spray interface for combined liquid chromatography/atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 1987, vol. 59, no. 22, pp. 2642–2646. Doi: 10.1021/ac00149a003.
8. Xu X., Zhai J., Shui W., Xu G., Yang P. Adding auxiliary electrode – an effective method for enhancing signal-to-noise ratio in nanospray mass spectrometry. *Analytical Letters. Molecular Spectrometry*, 2004, vol. 37, no. 13, pp. 2711–2720.
9. Schneider D.D., Douglas D.J., Chen D.D.V. An atmospheric pressure ion lens that improves nebulizer assisted electrospray ion sources. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 2002, vol. 13, no. 8, pp. 906–913. Doi: 10.1016/S1044-0305(02)00389-6.
10. *Istochnik ionov Turbo VTM. Rukovodstvo operatora* [Source of ions of Turbo VTM. Operator guide]. AB Sciex. URL: <https://sciex.com/Documents/manuals/turbo-v-operator-guide-ru.pdf>.
11. LCMS-8060. URL: <https://www.shimadzu.ru/sites/default/files/lcms-8060-flyer-11.16.pdf>.
12. Boltachev G.Sh., Zubarev N.M. [Analytical model of a corona discharge from a conic electrode in the saturation mode]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of technical physics], 2012, vol. 82, no. 12, pp. 28–37. (In Russ.).
13. Gebhard C., Brekenfeld A., Frenzen J. US Patent N 2006/0186329A1, Aug 24, 2006.
14. Bannyh O.A., Povarova K.B., Kapustin V.I. [New approach to the surface ionization and drift spectroscopy of organic molecules]. *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of technical physics], 2002, vol. 72, no. 12, pp. 88–93. (In Russ.).
15. Aleksandrov M.L., Gall L.N., Verenchikov A.N., Krasnov N.V., Shkurov V.A. [Research of the mechanism of formation of cations in a mass spectrometry of ERIE of a BP]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 1991, vol. 1, no. 2, pp. 3–36. URL: http://213.170.69.26/mag/abst_90s.php?y=91&n=2#abst1. (In Russ.).

Contacts: Krasnov Nikolay Vasil'evich,
krasnov@alpha-ms.com

Article received in edition: 14.09.2017