

УДК 621.384.8

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

ТРАНСПОРТИРОВКА ИОНОВ В ИСТОЧНИКАХ С ИОНИЗАЦИЕЙ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ. II. ИНВЕРСНАЯ ГЕОМЕТРИЯ

Данная работа является продолжением в основном экспериментальных исследований источников ионов с ионизацией при атмосферном давлении — электроспрей и коронный разряд. Рассмотрен вариант источника ионов, когда игла с коронным разрядом или капилляр с мениском распыляемой жидкости выступают за плоскость противоиэлектрода — такую геометрию источника ионов можно назвать инверсной. Проведено экспериментальное изучение и численное моделирование влияния геометрических и электрических параметров источников ионов с ионизацией при атмосферном давлении для инверсной геометрии на транспортировку ионов от места ионообразования до входа в вакуумный интерфейс анализатора. Показана возможность увеличения отбора тока ионов из первичного потока заряженных частиц в несколько раз по сравнению с традиционной геометрией при минимально возможных потерях в плотном газе. 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

При традиционной геометрии получения ионов, в которой эмитирующей поверхностью является острое иглы (вершина мениска жидкости), а противоиетродом является диафрагма, расположенная напротив острия, образуется расходящийся поток ионов [1, 2]. В дальнейшем на этот пучок ионов воздействуют отклоняющим электрическим полем в случае источников ионов с электрораспылением и последующим вырезанием приосевой части пучка диафрагмой — соплом на входе в интерфейс прибора [3]. В работе [4] используется кольцевой электрод между эмитирующей поверхностью и диафрагмой-соплом, что позволяет юстировать центр расходящегося пучка на центр диафрагмы. Новый вариант источника ионов с электрораспылением представлен в [5], где использовалось необычное расположение мениска распыляемой жидкости и противоиэлектрода. Представленную геометрию можно назвать инверсной, когда по оси отверстия противоиэлектрода, выполненного в виде диафрагмы, располагается электрод в виде, например, иглы с коронным разрядом или капилляра с мениском распыляемой жидкости, которые выступают за плоскость противоиэлектрода. Электрическое поле в описанной геометрии позволяет получать движение заряженных микрокапель по траекториям, существ-

венно отличающимся от приведенных в [1]. На рис. 1 [5] представлена фотография струи микро-



Рис. 1. Фотография струи микрокапель электрораспыляемой жидкости из капилляра при атмосферном давлении в системе капилляр—противоиетропод в инверсной геометрии источника ионов [5]

капель электрораспыляемой жидкости в инверсной геометрии источника ионов. Струя микрокапель имеет узкий угол расходимости на расстоянии порядка 4 см от вершины мениска, при этом на капилляр подается напряжение порядка 4.5 кВ, т. е. то же, что при обычной геометрии источника ионов. Далее струя микрокапель рассыпается на отдельные капли в соответствии со структурой электрического поля. Из фотографии видно, что движение заряженных частиц осуществляется строго по силовым линиям постоянного электрического поля, а влияние объемного заряда на струю — поток заряженных частиц — пренебрежимо мало при данных условиях эксперимента.

Целью работы являются экспериментальные исследования характеристик и численное моделирование инверсной геометрии источника ионов при транспортировке ионов к входной диафрагме (соплу) в интерфейс анализатора.

ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изучения характеристик источника ионов с инверсной геометрией с ионизацией при атмосферном давлении использовалась экспериментальная установка подробно описанная в [6].

На первом этапе эксперимента исследовалось перераспределение ионного тока между противоэлектродом, расположенным на расстоянии 8 мм от коронирующего острия в традиционной геометрии, и коллектором, расположенным за противоэлектродом на расстоянии 1 мм, для трех диаметров отверстий в противоэлектроде — 2.5, 4.5 и 6 мм — в зависимости от напряжения, подаваемого на коллектор. Практически определялись диаметр отверстия в электроде, величина напряжения на коллекторе для оптимального извлечения ионов из области перед противоэлектродом. При этом, как и в вышеописанных экспериментах [6], ток коронного разряда поддерживался постоянным ~ 1 мкА., на противоэлектрод подавалось положительное напряжение $U_{\text{п}} = 250$ В относительно "земли", а на коронирующее острие подавалось напряжение, необходимое для получения тока разряда. На рис. 2 представлены зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в противоэлектроде 6 мм. Суммарный баланс токов противоэлектрода и коллектора составлял ~ 1.1 мкА и не изменялся во всем диапазоне изменения напряжения коллектора $U_{\text{к}} (0, -750)$ В. Напряжение между острием и противоэлектродом $U_{\text{о-п}}$ составило 3650 В.

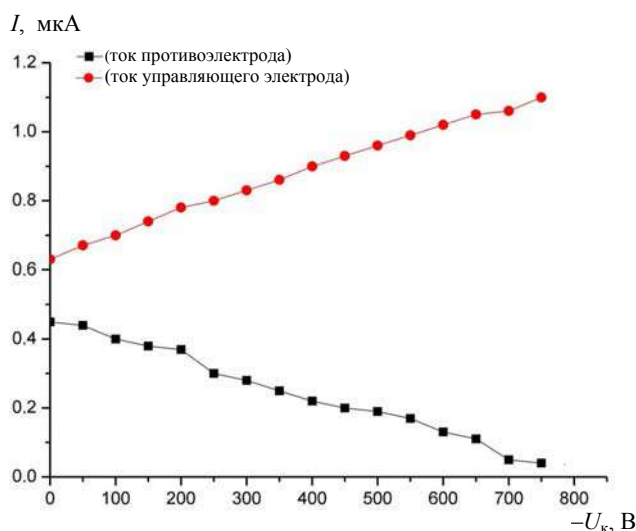


Рис. 2. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в противоэлектроде 6 мм при постоянном токе коронного разряда

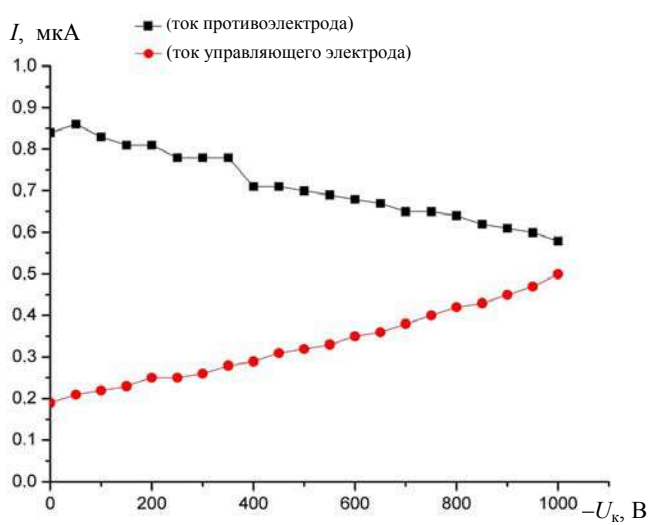


Рис. 3. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в противоэлектроде 2.5 мм при постоянном токе коронного разряда

Необходимо отметить, что при напряжении на коллекторе -750 В электрическое поле, "провисающее" через отверстие в противоэлектроде диаметром 6 мм, практически полностью "отбирает" ионы на коллектор. На рис. 3 представлены зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в противоэлектроде 2.5 мм. Баланс токов противоэлектрода и коллектора составлял ~ 1 мкА и не изменялся во всем диапазоне изменения напряжения коллектора U_k ($0, -1000$) В. Напряжение между острием и противоэлектродом $U_{o-п}$ составило 4600 В. При этих условиях измерений зависимости распределения тока на электроды — противоэлектрод и коллектор — имеют обратную тенденцию по сравнению с представленными на рис. 2, что, видимо, связано с другой степенью "провисания" и формой электрического поля от коллектора перед отверстием в противоэлектроде. Наиболее интересный результат из этой серии измерений представлен на рис. 4, где зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в противоэлектроде 4.5 мм и диапазоне изменения напряжения коллектора U_k ($0, -1000$) В представляют собой совокупность зависимостей, представленных на рис. 2 и 3. При напряжении между острием и противоэлектродом $U_{o-п} \sim 4100$ В и напряжении на коллекторе $\sim (-475) \div (-500)$ В происходит переход

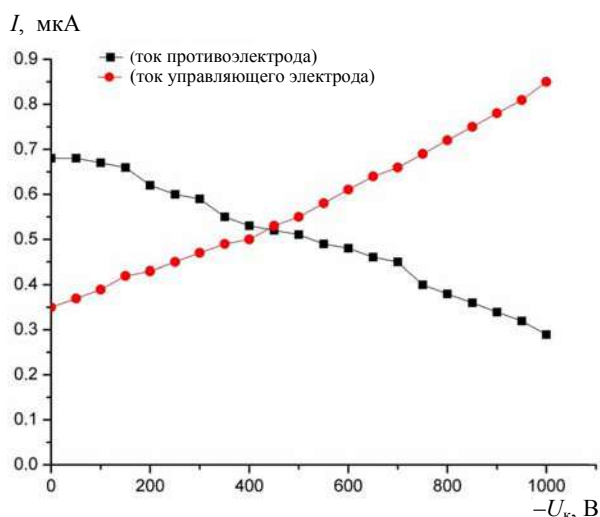


Рис. 4. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для диаметра отверстия в противоэлектроде 4.5 мм при постоянном токе разряда

тремя из одного вида (рис. 3) в другой (рис. 2). Таким образом, можно сказать, что при отверстии в противоэлектроде диаметром 4.5 мм и при изменении напряжения на коллекторе в диапазоне от 0 до $(-475) \div (-500)$ В структура "провисшего" электрического поля, а соответственно и зависимости распределения токов ведут себя, как для отверстия диаметром 2.5 мм и напряжения до -1000 В на коллекторе (рис. 3). В диапазоне напряжений на коллекторе от $(-475) \div (-500)$ В до -1000 В структура "провисшего" электрического поля, а соответственно и зависимости распределения токов ведут себя, как для отверстия диаметром 6 мм. (рис. 2). Такое поведение зависимостей (рис. 4) может как усложнить настройку системы транспортировки, особенно у переходной области, так и расширить возможности электрической настройки системы, не меняя ее геометрических параметров.

На следующем этапе исследований проводились эксперименты с инверсной геометрией источника ионов. Схема расположения электродов в этой геометрии в основном соответствует приведенной в [6], однако при этом по оси отверстия через противоэлектрод, выполненный в виде диафрагмы, располагается игла с коронным разрядом,

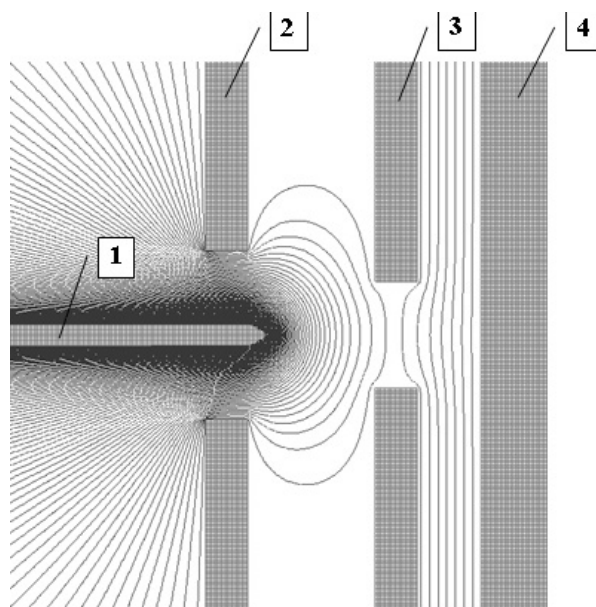


Рис. 5. Структура электрического поля, численно смоделированная в виде распределения эквипотенциалов для источника ионов в инверсной геометрии. 1 — острие с коронным разрядом, 2 — противоэлектрод, 3 — управляющий электрод, 4 — коллектор. Электрические напряжения соответственно составляют $U_1 = 4500$ В, $U_2 = U_3 = 0$ В, $U_4 = -500$ В

выступающая за плоскость противоэлектрода со стороны управляющего электрода на 1 мм, а расстояние между противоэлектродом и управляющим электродом составляет 2 мм. Коллектор расположен за управляющим противоэлектродом на расстоянии 2 мм. Основное требование в такой геометрии: расстояние от вершины острия до плоскости противоэлектрода должно быть меньше радиуса отверстия в противоэлектроде, при условии, что диаметр коронирующего электрода-иглы должен быть не более 0.5–1 мм. Увеличение высоты выступающего острия над плоскостью противоэлектрода приводит к увеличению диаметра отверстия в противоэлектроде и соответственно к необходимости увеличивать напряжение на электродах для поддержания напряженности поля, необходимой для поддержания коронного разряда заданной величины. На рис. 5 представлена структура электрического поля в такой геометрии, численно смоделированная в виде распределения эквипотенциальных линий в меридиональной плоскости системы, состоящей из иглы (1), противоэлектрода (2), управляющего электрода (3) и коллектора (4). Величины электрических напряжений, подаваемых на электроды, соответственно составляют $U_1 = 4500$ В, $U_2 = U_3 = 0$ В, $U_4 = -500$ В. Изображение эквипотенциальных линий получено с помощью программного пакета

"SIMION 8.0" [8].

На рис. 6 и 7 представлены распределения тока заряженных частиц, приходящих на электроды системы транспортировки при атмосферном давлении в зависимости от напряжений, подаваемых на противоэлектрод, управляющий и коллекторный электроды соответственно для инверсной геометрии. Для отверстия в управляющем электроде диаметром 4.5 мм перераспределение тока заряженных частиц на противоэлектроде, управляющем электроде и коллекторе в зависимости от величины напряжения, подаваемого на коллектор представлено на рис. 6. При этом ток коронного разряда I_k , измеренный в цепи коронирующего острия, составлял порядка 1 мкА; все напряжения, поступающие на электроды экспериментальной установки в соответствии со схемой эксперимента, подавались относительно "земли"; напряжение, подаваемое на острие U_o , составило 4650 В, напряжение на противоэлектроде $U_n = 0$ В, таким образом, напряжение между острием и противоэлектродом U_{o-n} составило 4650 В. На управляющий электрод подавалось $U_{упр} = 0$ В. Баланс токов, приходящих на электроды, составлял 1 мкА во всем диапазоне изменений U_k от 0 до 100 В. При $U_k \sim 25$ В ток разряда, перераспределенный на коллектор, достигал своего насыщения и не менялся в остальном диапазоне изменений U_k .

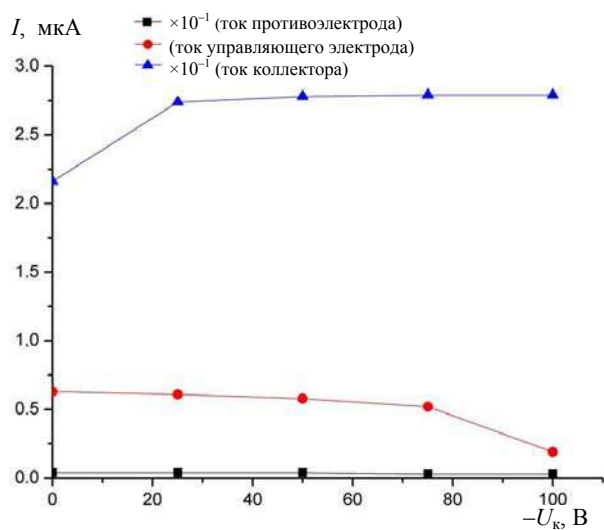


Рис. 6. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод, управляющий электрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для отверстия диаметром 4.5 мм в управляющем электроде при постоянном токе разряда при инверсной геометрии источника

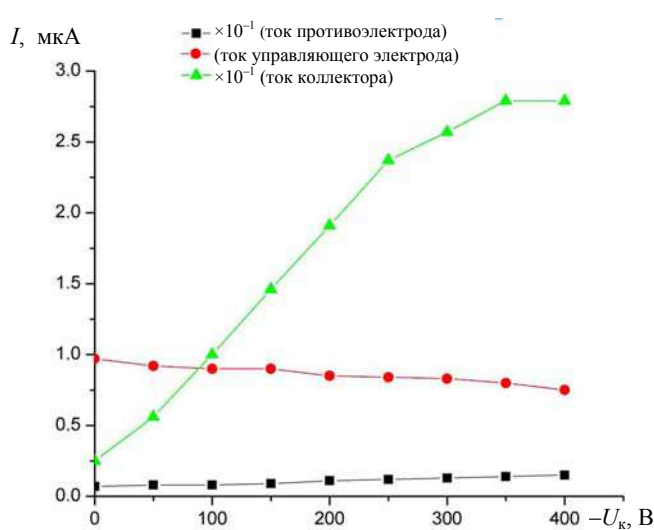


Рис. 7. Зависимости распределения тока коронного разряда на противоэлектрод, управляющий электрод и коллектор от величины напряжения на коллекторе для отверстия диаметром 2.5 мм в управляющем электроде при постоянном токе разряда при инверсной геометрии источника

Практически ток разряда, прошедший через отверстие в управляющем электроде и достигший коллектора, равнялся 0.275 мкА, что составило 27.5 % от тока коронного разряда на острие. Плотность тока составила $\rho = 1.73 \cdot 10^{-8}$ А/мм². Для отверстия в управляющем электроде диаметром 2.5 мм перераспределение тока заряженных частиц на противоэлектрод, управляющем электроде и коллекторе в зависимости от величины напряжения, подаваемого на коллектор представлено на рис. 7. При этом ток коронного разряда I_k , измеренный в цепи коронирующего острия, составлял порядка 1 мкА; напряжение U_o , подаваемое на острие, составило 4528 В; напряжение на противоэлектрод $U_{п} = 0$ В; таким образом, напряжение между острием и противоэлектродом $U_{o-п}$ составило 4528 В. На управляющий электрод подавалось $U_{упр} = 0$ В. Баланс токов, приходящих на электроды, составлял ~1 мкА во всем диапазоне изменений U_k от 0 до 400 В. При $U_k \sim 350$ В ток разряда, перераспределенный на коллектор, достигал своего насыщения и не менялся в остальном диапазоне изменений U_k . Практически ток разряда, прошедший через отверстие в управляющем электроде и достигший коллектора, равнялся 0.275 мкА, что составило 27.5 % от тока коронного разряда на острие. Плотность тока составила $\rho = 5.6 \cdot 10^{-8}$ А/мм². Соотношение плотностей токов 3.24 обратно пропорционально соотношению площадей отверстий в управляющем электроде, из чего следует, что по оси пучка в инверсной геометрии переносятся больше заряженных частиц по сравнению с субстантивной геометрией. При субстантивной геометрии источника ионов плотности тока, проходящего через такие же отверстия, практически одинаковы и равны плотности тока для отверстия диаметром 4.5 мм при инверсной геометрии. Таким образом, наиболее перспективным вариантом системы транспортировки ионов при атмосферном давлении с точки зрения максимальной плотности тока на данный момент является инверсная геометрия с диаметром отверстия в управляющем электроде 2.5 мм.

Из зависимостей перераспределения токов на электродах транспортирующей системы для инверсной геометрии, представленных на рис. 6, 7, видно, что изменение величины напряжения, подаваемого на коллектор U_k , либо не влияет на зависимости токов, поступающих на противоэлектрод, либо слабо влияет на зависимости токов, поступающих на управляющий электрод. Исходя из этого следует, что и в инверсной геометрии удалось отделить процесс непрерывного коронного разряда от влияния внешних управляющих напряжений U_k .

Предположим, как и в [6], что на расстоянии 2 мм между управляющим электродом и центром

коллектора пучок имеет цилиндрическую форму и сделаем оценку ионного тока, поступающего на коллектор на площадку диаметром 0.55 мм, что соответствует диаметру отверстия в сопле — входной диафрагме анализатора [7]. 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 $U_{кол} = 400$ В и соответственно плотности тока $\rho = 5.6 \cdot 10^{-8}$ А/мм² получим $I_{0.55} = 13.44 \cdot 10^{-9}$ А, что в 3 раза больше, чем при использовании субстантивной геометрии, где $I_{0.55} = 4.4 \cdot 10^{-9}$ А. Оптимизация геометрических и электрических параметров, влияющих на ионный ток, проходящий за сопло, позволит получить эффективную систему транспортировки ионов при атмосферном давлении и увеличить чувствительность анализаторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены первые эксперименты по изучению свойств инверсного источника ионов с ионизацией при атмосферном давлении и транспортировкой ионов, не влияющей на непрерывный процесс ионообразования на эмитирующей поверхности. Показано, что при инверсной геометрии источника ионов возможно увеличение плотности ионного тока на коллектор в три раза по сравнению с субстантивной геометрией при диаметре отверстия в управляющем электроде 2.5 мм. Независимо от геометрии источника ионов и при использованных геометрических размерах элементов системы транспортировки максимальный ток на коллекторе составляет 0.275 мкА, но при различных напряжениях на электродах. В режиме ввода ионов в сопло из бесполового пространства между управляющим электродом и соплом, что достигается импульсным выравниванием напряжений на электродах без влияния на процесс ионообразования, ожидаемое увеличение ионного тока через сопло может составить до 120 раз по сравнению с традиционными источниками ионов с ионизацией при атмосферном давлении [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкурнов В.А. Экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении методом масс-спектрометрического анализа биоорганических веществ // ДАН СССР. 1984. Т. 277, № 2. С. 379–383.
2. Пашков О.В., Краснов Н.В., Мурадымов М.З., Краснов М.Н. Характеристики факела электрораспыления с динамическим делением потока жидкости при атмосферном давлении // Научное приборостроение. 2015.

- Т. 25, № 3. С. 3–9.
URL: <http://213.170.69.26/mag/2015/abst3.php#abst1>.
3. LCMS-8060.
URL: <https://www.shimadzu.ru/sites/default/files/lcms-8060-flyer-11.16.pdf>.
4. *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.
5. *Аль-Тавил Е.А., Мурадымов М.З., Краснов М.Н., Краснов Н.В.* Электрораспыление проводящих растворов при нормальных условиях в широком диапазоне объемных скоростей // *Научное приборостроение.* 2017. Т. 27, № 2. С. 3–12.
URL: <http://213.170.69.26/mag/2017/abst2.php#abst1>.
6. *Кузьмин Д.А., Мурадымов М.З., Краснов Н.В., Помозов Т.В., Арсеньев А.Н.* Транспортировка ионов в источниках с ионизацией при атмосферном давлении. I. Субстантивная геометрия // *Научное приборостроение.* 2017. Т. 27, № 4. С. 8–16. URL: <http://213.170.69.26/mag/2017/abst4.php#abst2>.
7. *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>.
8. *Manura D.J., Dahl D.A.* SIMIONTM 8.0 User Manual. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab. 2006.

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.)

ООО "БиАП" (Краснов М.Н.)

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

Материал поступил в редакцию 26.09.2017

TRANSPORT OF IONS IN SOURCES WITH IONIZATION AT ATMOSPHERIC PRESSURE. II. INVERSE GEOMETRY

**D. A. Kuzmin¹, M. Z. Muradymov², N. V. Krasnov²,
N. V. Pomezov², A. N. Arseniev², M. N. Krasnov³**

¹*Peter The Great Saint-Petersburg Polytechnic University, Russia*

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

³*Saint-Petersburg Ltd. "BiAD", Russia*

An experimental study and numerical modeling of the influence of the geometric and electrical parameters of ion sources with ionization at atmospheric pressure for inverse geometry on the transport of ions from the ionization site to the entrance to the analyzer vacuum interface is carried out. The possibility of increasing the ion current extraction from the primary flow of charged particles by several times is shown in comparison with the traditional geometry with the minimum possible losses in a dense gas. The effect on the flux of scattering ions in a dense gas and space charge is of secondary importance in the investigated ion source geometry

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

REFERENCES

1. 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.).
2. Pashkov O.V., Muradymov M.Z., Krasnov N.V., Krasnov M.N. [Features electrospray torch with dynamic liquid flow splitter at atmospheric pressure]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no. 3, pp. 3–9. (In Russ.). Doi: 10.18358/np-25-3-i39.
3. LCMS-8060.
URL: <https://www.shimadzu.ru/sites/default/files/lcms-8060-flyer-11.16.pdf>.
4. 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.
5. Al-Tavil E.A., Muradymov V.Z., Krasnov N.V., Krasnov M.N. [Electrospraying conductive solutions in normal conditions with a wide volume flow velocity range]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 2, pp. 3–12. Doi: 10.18358/np-27-2-i312. (In Russ.).
6. Kuzmin D.A., Muradymov M.Z., Krasnov N.V., Pomezov N.V., Arseniev A.N. [Transport of ions in sources with ionization at atmospheric pressure. I. Substantive geometry]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2017, vol. 27, no. 4, pp. 8–16. (In Russ.). Doi: 10.18358/np-27-4-i816.
7. 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>.
8. Manura D.J., Dahl D.A. *SIMION™ 8.0 User Manual*. Sci. Instrument Services, Inc., Idaho Nat. Lab. 2006.

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

Article received in edition: 26.09.2017