

10;12

Многоотражательный планарный времяпролетный масс-анализатор

I. Анализатор для параллельного тандемного спектрометра

© А.Н. Веренчиков, М.И. Явор, Ю.И. Хасин, М.А. Гаврик

Институт аналитического приборостроения РАН,
190103 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: iap@ianin.spb.ru

(Поступило в Редакцию 1 июня 2004 г.)

Для повышения скорости и чувствительности тандемного масс-спектрометрического анализа предложено использовать тандем из двух времяпролетных анализаторов в принципиально новом режиме „вложенных времен“, позволяющем проводить параллельный анализ фрагментных спектров для всех родительских ионов в рамках одного цикла разделения в первом „медленном“ анализаторе. Для реализации метода предложен „медленный“ времяпролетный анализатор нового типа, сочетающий поперечное удержание ионного пучка низких энергий в периодических линзах с многократным отражением ионов между планарными бессеточными зеркалами. Схема позволяет значительно увеличить эффективную длину ионной траектории, одновременно сохраняя возможность анализа полного диапазона масс и обеспечивая высокий порядок времяпролетной фокусировки по энергии ионов. Расчеты и экспериментальные исследования на прототипе анализатора выявили его высокое пропускание (не менее $6\text{ mm} \times 1.5^\circ$ в каждом из поперечных пучку направлений), хорошую разрешающую способность (более 5000) и широкий (6 порядков величины) динамический диапазон.

Введение

До начала 80-х годов тандемная масс-спектрометрия была представлена дорогостоящими и громоздкими приборами [1,2], состоящими из двухсекторных магнитных масс-спектрометров. Первый спектрометр выделяет анализируемую ионную компоненту, ионы пропускают через ячейку фрагментации и фрагменты анализируют во втором спектрометре. Такие приборы преимущественно применяют или для структурного анализа летучих соединений, или для повышения изотопической чувствительности в изотопном анализе. По мере развития масс-анализаторов и мягких методов ионизации, таких как электроспрей [3–7] и MALDI [8–10], проявился потенциал тандемной масс-спектрометрии как мощного аналитического инструмента. Выявились такие исключительные свойства тандемных инструментов, как высокая специфичность и высокая селективность при анализе сложных смесей [11]. В последнее десятилетие тандемные инструменты значительно усовершенствовались. Так, возникли тандемы квадруполь-времяпролетный спектрометр, линейные ионные ловушки, тандем ловушки и спектрометра с преобразованием Фурье и тандемные времяпролетные масс-спектрометры. В таких тандемах достигаются высокая чувствительность в диапазоне менее 10^{-14} mol и высокая скорость анализа фрагментов — до 1 спектр/с. Новые возможности тандемного анализа оказались особенно востребованы в биотехнологических приложениях, где необходим анализ сложных смесей в большом диапазоне концентраций компонент.

Несмотря на большое многообразие тандемных приборов, все они имеют один общий недостаток — они используют лишь один вид родительских ионов в данный момент времени. Все другие родительские ионы выво-

дятся из первичного ионного пучка и теряются. Поочередный анализ родительских ионов замедляет полный тандемный анализ и снижает его чувствительность в случае, если анализируются сложные смеси. В работах одного из авторов [12,13] предложены приборы нового типа, позволяющие проводить параллельный тандемный анализ одновременно для множества родительских ионов с целью повышения производительности тандема на два порядка. Ключевой компонентой таких приборов является „медленный“ времяпролетный масс-анализатор для разделения родительских ионов. Схема такого анализатора была предложена в работе авторов [14], а первые эксперименты на его макете описаны в работе [15]. Данная работа обобщает полученные нами на настоящий момент результаты в области разработки времяпролетного анализатора нового типа параллельного тандемного времяпролетного масс-спектрометра. Вторая часть работы будет посвящена исследованию возможности применения предложенного анализатора в приборах высокого разрешения.

Параллельный анализ во времяпролетном тандеме

Для повышения чувствительности и скорости тандемного масс-анализа предлагается масс-спектрометр нового типа, принцип работы которого поясняется на рис. 1. Прибор состоит из двух времяпролетных масс-анализаторов ВПА1 и ВПА2, разделенных ячейкой фрагментации. Принципиально новый режим „вложенных времен“ и параллельный анализ достигаются при медленном разделении родительских ионов в первом анализаторе на миллисекундной шкале, быстрой фрагментации и быстром (порядка $10\ \mu\text{s}$) масс-анализе

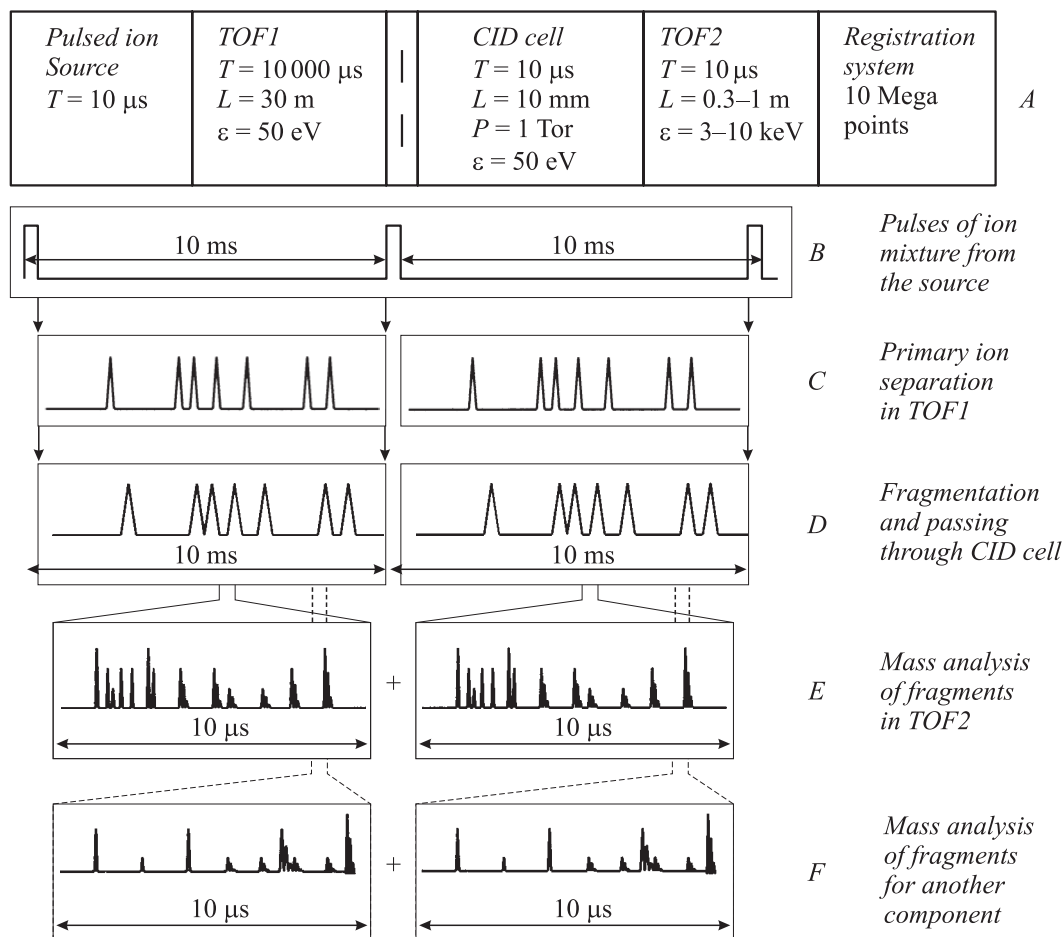


Рис. 1. Принцип времяпролетного тандема с вложенными временами анализа.

фрагментов во втором анализаторе — на микросекундной шкале времени. Такой режим позволяет проводить параллельный анализ фрагментных спектров для всех родительских ионов в рамках одного цикла разделения в первом анализаторе.

Для пояснения принципа работы рассмотрим одну из возможных реализаций тандемного прибора с выбранным компромиссом между параметрами, показанными на схеме *A* на рис. 1. График *B* на рис. 1 представляет цикл регистрации, в котором ионы вводятся из источника ионов каждые 10 ms. Родительские ионы разделяются в первом времяпролетном анализаторе, и столкновительная ячейка получает последовательность ионных пакетов, разделенных в соответствии с массами родительских ионов (график *B*). Родительские ионы частично фрагментируются в ячейке и благодаря короткому времени прохождения ячейки фрагментные ионы достигают второго времяпролетного анализатора практически одновременно с их родительскими ионами, оставаясь в рамках одного импульсного пакета (график *C*). Каждая новая семья ионов (т.е. родительские с соответствующими дочерними ионами) вводится в высокоэнергичный второй времяпролетный анализатор, формируя масс-спектры на его выходе для каждого родительского иона (графики *D* и *E*).

Время анализа в каждой ступени является ключевым параметром. Прибор ориентирован на задачи фармакологии и протеомики, где анализируются сложные смеси молекул средних масс (300–3000 u), как, например, лекарств и пептидов. Таким образом, для разделения изотопов во втором анализаторе ВПА2 необходимо разрешение на уровне 3000–5000 или более. Поскольку ширина пиков во времяпролетных масс-спектрометрах составляют несколько наносекунд, то время пролета в ВПА2 должно быть не менее 10 μs , следовательно, для осуществления параллельного анализа такого же порядка должна быть разница во времени поступления на вход ВПА2 изотопных групп, соответствующих различным родительским ионам. В то же время для разделения этих групп в первой ступени тандема достаточно, чтобы разрешающая способность ВПА1 составляла порядка 300–500. Из этого рассмотрения следует, что времена разделения в двух ступенях должны различаться на три порядка величины, т.е. время разделения в первом анализаторе должно составлять не менее 10 ms, что и принято в представленном примере.

Возможная схема прибора приведена на рис. 2. В качестве импульсного источника ионов может быть, например, применен источник с лазерной десорбцией из специальных матриц (MALDI). В этом случае возмож-

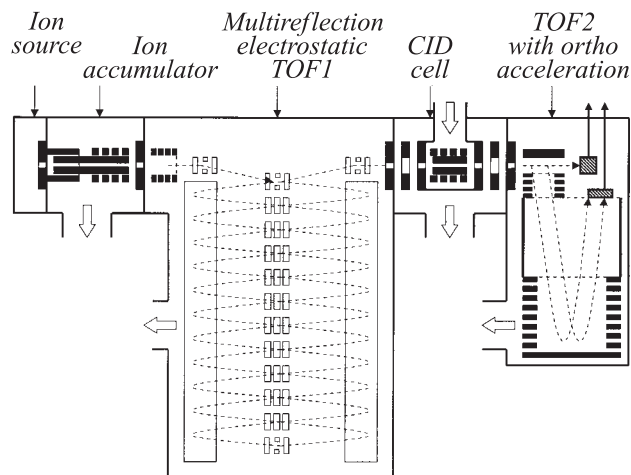


Рис. 2. Схема предлагаемого времяпролетного тандема.

ны проблемы с долговременной стабильностью возбужденных ионов. Более предпочтительно использовать источники с мягкой ионизацией, как, например, электроспрей (ESI) или источник с химической ионизацией при атмосферном давлении (APCI). Такие источники, также как и любые другие непрерывные источники ионов (например, источник с фотоионизацией), могут быть преобразованы в импульсные источники с помощью газонаполненного радиочастотного накопителя, например линейной квадрупольной ловушки. Качество импульсного пучка при этом ограничено прежде всего объемным зарядом в накопителе. За период 10 ms между импульсами источник ESI с током полезных ионов 20 pA доставляет в ловушку около миллиона ионов, и для типичного ионного пакета из 10^6 ионов массой 1000 u, ускоренных при выбросе из накопителя до 50 eV, параметры пучка составляют: энергетический разброс менее 10 eV, временной разброс менее 3 μ s, пространственный фазовый объем менее 2 mm \times 1°.

Для успешной работы тандема анализатор ВПА1 призван обеспечить время пролета 10 ms и разрешающую способность по массе порядка 500–1000 при работе с указанными пакетами родительских ионов. При энергии ионов 50 eV и массе 1000 u такое время пролета набирается лишь на длине ионной траектории порядка 30 m. Необходимые параметры недостижимы в существующих времяпролетных приборах. В рефлектронах длина пролета не превышает нескольких метров. При введении многократных отражений катастрофически падает диапазон масс и быстро возрастают геометрические потери ионного пучка. Кроме того, времяпролетные приборы работают при ионной энергии в несколько keV во избежание ионных потерь и падения разрешающей способности при высоком относительном энергоразбросе. Таким образом, для медленного разделения родительских ионов на временах порядка 10 ms требуется разработка анализатора нового поколения.

Фрагментация ионов в параллельном тандеме предполагается в СИД ячейке с ускоренной трансмиссией

ионов, которая позволяет снизить временное уширение ионных пакетов до величины менее 10 μ s, чтобы сохранить информацию о времени разделения в первом анализаторе. Быстрая столкновительная релаксация на микросекундной шкале времени может быть достигнута только при высоком давлении газа в ячейке на уровне $P = 0.2-1$ Torr, что позволяет снизить длину ячейки L до 5–10 mm и тем самым ускорить трансмиссию ионов. Несмотря на короткую длину L , произведение $PL > 0.1$ Torr/cm остается достаточным для охлаждения ионов [16,17]. Прохождение ионного пучка через ячейку может быть ускорено и с помощью продольного электростатического поля. При скорости дрейфа 500 m/s время прохождения ионов составляет менее 20 μ s, а временной разброс ожидается ниже 10 μ s. Альтернативно временное уширение может быть снижено за счет введения бегущей волны продольного поля. Такое более сложное техническое решение позволит ослабить требования на длину и давление в ячейке фрагментации.

Наконец, масс-анализ фрагментов может быть проведен в быстром времяпролетном масс-анализаторе с ортогональным вводом ионов. При характерной длине ионной траектории 0.3 m и энергии 5 keV время пролета составит желаемые 10 μ s. При таком быстром анализе разрешение анализатора ожидается на уровне 2000–3000. Более высокое разрешение потребует замедления работы анализатора, что может быть достигнуто либо путем увеличения периода импульсов источника, либо за счет снижения разрешения в первом каскаде, т. е. при разделении родительских ионов.

Приведенный выше анализ времяпролетного тандема в режиме вложенных времен показывает, что, за исключением ВПА1, большинство элементов тандема являются умеренной модификацией известных и хорошо охарактеризованных масс-спектрометрических компонент. Таким образом, реализация тандема прежде всего требует разработки времяпролетного анализатора со временем разделения порядка 10 ms. „Медленный“ многоотражательный времяпролетный анализатор, работающий в полном диапазоне масс, и является центральной темой данной статьи.

Ионно-оптическая схема многоотражательного анализатора

Большое время пролета ионов в анализаторе требует увеличения длины пролета, что при сохранении разумных размеров прибора возможно только при большом числе отражений ионного пучка между электростатическими зеркалами. В предложенных до настоящего времени многоотражательных и многооборотных времяпролетных масс-анализаторах с циклическим движением пучков ионов [18,19] при увеличении числа оборотов происходит неизбежное сужение анализируемого диапазона масс. Полный диапазон масс сохраняется в анализаторе с незамкнутой зигзагообразной траекторией пучка ионов, предложенной в работе [20]. Мы использовали

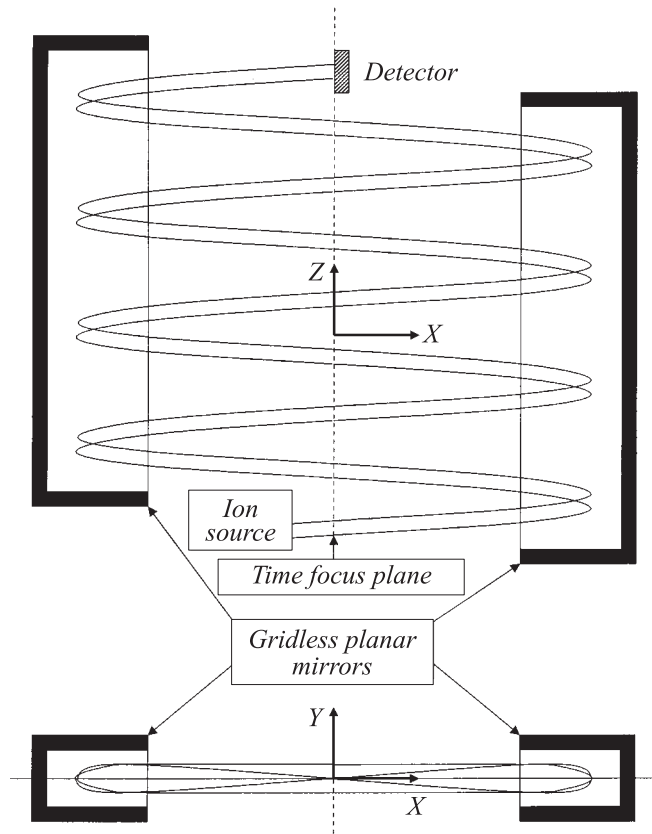


Рис. 3. Принципиальная схема предлагаемого планарного многоотражательного времяпролетного анализатора.

зигзагообразный тип движения в „медленном“ анализаторе, основу которого составляют два бессеточных параллельных и обращенных друг к другу двумерных ионных зеркала, протяженных в „направлении дрейфа“ Z . Ионы в анализаторе движутся по зигзагообразной траектории, отражаясь от зеркал и медленно смещаясь в перпендикулярном зеркалам „направлении дрейфа“ (рис. 3). Осевая зигзагообразная траектория ионного пучка лежит в плоскости симметрии зеркал XZ . Принципиально новым по сравнению с работой [20] в разработанном нами анализаторе является то, что его зеркала и линзовые элементы создают полевые распределения, позволяющие сочетать высокую степень временной фокусировки ионов по энергии и по пространственному разбросу ионов в пучке с устойчивым пространственным удержанием пучка ионов после большого числа отражений. Устойчивость движения пучка обеспечивается его прохождением через периодические электростатические полевые структуры [21,22].

В упрощенной схеме анализатора первичный временной фокус, создаваемый источником ионов, и детектор ионов находятся посередине между зеркалами, т.е. в плоскости YZ , как показано на рис. 3. Задачей зеркал является сделать движение ионов от одного пересечения указанной плоскости до следующего пересечения этой плоскости изохронным, т.е. не зависящим от энергий ионов и от их пространственных координат в плос-

кости XZ . Кроме того, движение ионов должно быть устойчивым в этой плоскости.

Рассмотрим проекцию траектории иона в дрейфовом пространстве между зеркалами на плоскость XZ . Представим, при фиксированной массе иона координату y этой проекции, тангенс наклона $b = dy/dx = \tan\beta$ и время пролета t в виде разложений по начальным значениям y_0, b_0 и параметру $\delta = (K - K_0)/K_0$ (K и K_0 — соответственно значения энергии данного иона и некоторого среднего значения энергии ионов в пучке)

$$y(x) = (y|y)y_0 + (y|b)b_0 + (y|y\delta)y_0\delta + (y|b\delta)b_0\delta + \dots,$$

$$b(x) = (b|y)y_0 + (b|b)b_0 + (b|y\delta)y_0\delta + (b|b\delta)b_0\delta + \dots,$$

$$t(x) = t_0 + (t|\delta)\delta + (t|y)y_0^2 + (t|yb)y_0b_0 + (t|bb)b_0^2 + (t|\delta\delta)\delta^2 + (t|\delta\delta\delta)\delta^3 + \dots, \quad (1)$$

где t_0 — время пролета иона со средней энергией, а коэффициенты $(t|y), (t|b), (t|y\delta)$ и $(t|b\delta)$ равны нулю из-за симметрии системы относительно плоскости XZ .

Заметим, что путь иона от плоскости YZ обратно до той же плоскости с одним отражением от зеркала представляет собой прохождение иона через зеркально-симметричную ионно-оптическую ячейку. В таких ячейках траектории ионов устойчивы [23], если $-1 < (y|y) < 1$ после прохождения ячейки. Наилучшая устойчивость наблюдается в середине этой зоны, т.е. при

$$(y|y) = 0. \quad (2)$$

Условие (2) означает, что траектория, вышедшая из плоскости YZ параллельно оси X , возвращается в линейном приближении обратно в эту плоскость при $y = 0$ (фокусировка типа „параллель–точка“). В силу симметрии ячейки одновременно реализуется и фокусировка типа „точка–параллель“

$$(b|b) = 0. \quad (3)$$

Известно [23], что коэффициенты разложения (1) для функции $t(x)$ связаны с коэффициентами того же разложения для функций $y(x)$ и $b(x)$ так называемыми условиями симплектичности. Эти условия, а также условие симметрии системы относительно плоскостей XZ и YZ и уравнения (2) и (3) приводят к ряду соотношений для коэффициентов разложений (1) в случае рассматриваемой нами ионно-оптической системы.

1. После пролета ионом двух ячеек системы (т.е. после двух последовательных отражений от зеркал) при выполнении условия $(y|y) = 0$ выполняется и условие $(t|yb) = 0$.

2. Если после пролета ионом одной ячейки выполняются условия $(y|y) = 0$ и $(t|yy) = 0$, то одновременно с этим выполняется и условие $(t|bb) = 0$.

3. При выполнении предыдущего условия после пролета одной ячейки выполняются условия $(y|y\delta) = (b|b\delta) = 0$ т.е. условия (2) и (3) пространственной фокусировки не нарушаются во втором порядке для ионов с энергиями, отличными от средней.

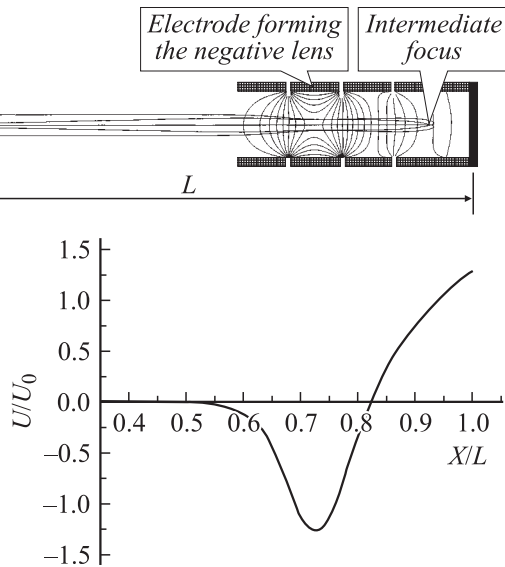


Рис. 4. Параксиальные траектории и эквипотенциали электростатического поля в единичной ячейке (четырёхэлектродном бессточном зеркале), а также распределение потенциала электростатического поля на оси зеркала (U_0 — ускоряющий потенциал, отвечающий средней кинетической энергии ионов).

Таким образом, если при наличии пространственной фокусировки (2) типа „параллель—точка“ в одной ячейке рассматриваемой нами системы, найти полевую конфигурацию в зеркале, такую чтобы после пролета одной ячейки выполнялось условие

$$(t|yy) = 0, \quad (4)$$

то приведенные выше соотношения показывают, что после каждых двух отражений и возвращения иона в центральную плоскость YZ время пролета любого иона не зависит от начальных координат y_0 и b_0 в приближении второго порядка. Кроме того, устойчивость пространственного движения ионов в рассматриваемой ситуации улучшается за счет отсутствия пространственных хроматических aberrаций (т.е. за счет независимости фокусного расстояния каждой ячейки от энергии в приближении второго порядка).

До сих пор для выполнения всех перечисленных результатов было достаточно выполнения всего двух условий (2) и (4). Однако для успешного функционирования анализатора как времяпролетной системы необходимо также, чтобы время пролета ионами каждой ячейки не зависело бы от энергии в возможно более высоком абберационном порядке. Например, изохронность движения ионов по энергии в третьем порядке означает, что выполняются три условия:

$$(t|\delta) = 0, \quad (t|\delta\delta) = 0, \quad (t|\delta\delta\delta) = 0. \quad (5)$$

В результате численных экспериментов по оптимизации двумерных бессточных зеркал нам удалось найти четырехэлектродные конфигурации таких зеркал, в

которых выполнены все перечисленные условия. При этом выполнение пяти требований (2), (4) и (5) обеспечивается подбором потенциалов электродов зеркала и расстояния между зеркалами.

Пример осевого распределения электростатического потенциала в зеркале указанного типа и параксиальных траекторий ионов в нем приведен на рис. 4. Приведенное осевое распределение создается электродами, все из которых, кроме крайнего (отражающего), состоят из параллельных проводящих пластин с одинаковыми ширинами. Отражающий электрод имеет вдвое меньшую ширину и дополнен пластиной—„крышкой“, соединяющей пару параллельных пластин этого электрода. Протяженность поля зеркала ограничена затуханием поля между двумя параллельными заземленными экранами, выполненными с тем же зазором, что и остальные электроды зеркала. К электроду зеркала, примыкающему к экрану, приложен ускоряющий потенциал, формирующий отрицательную линзу. Эта линза обеспечивает выполнение условия пространственной фокусировки первого порядка (2). Остальные электроды зеркала формируют неоднородную полевую структуру, тормозящую ионы, причем напряженность электростатического поля вдоль траектории иона спадает при его движении по направлению к точке поворота. Такая структура поля позволяет обеспечить временную фокусировку третьего порядка по отношению к вариации энергии в пучке.

Пространственная фокусировка первого порядка (2) может быть обеспечена в зеркале в различных режимах работы отрицательной линзы. Численные эксперименты показали, что оптимальным для достижения желаемых характеристик зеркала является режим, в котором ион, стартующий по направлению к зеркалу из плоскости YZ параллельно оси X , пересекает эту ось вблизи точки поворота ионного пучка внутри зеркала, а затем снова возвращается к этой оси при пересечении плоскости YZ (рис. 4). Именно в этом режиме численной оптимизацией распределения электростатического поля удается добиться выполнения условия (4) и, следовательно, независимости времени пролета ионов через ячейку системы от пространственного разброса ионов в пакете в приближении второго порядка.

Высокий порядок временной фокусировки по энергии и устойчивое удержание пучка ионов в анализаторе позволяют достигать высокие параметры при низких энергиях ионов. Устойчивое удержание пучка ионов в фокусирующих зеркалах позволяет увеличить длину ионной траектории и тем самым улучшить разрешающую способность анализатора.

Практическая конфигурация предлагаемого анализатора показана на рис. 5. Она отличается от схемы, приведенной на рис. 3, следующими усовершенствованиями.

1. Для существенного увеличения числа отражений ионного пучка в анализаторе без его перекрытия на разных витках в направлении дрейфа Z , между зеркалами анализатора помещены слабые двумерные линзы, фокусирующие пучок в плоскости XZ . Такие линзы вносят лишь незначительные искажения во временные характеристики анализатора.

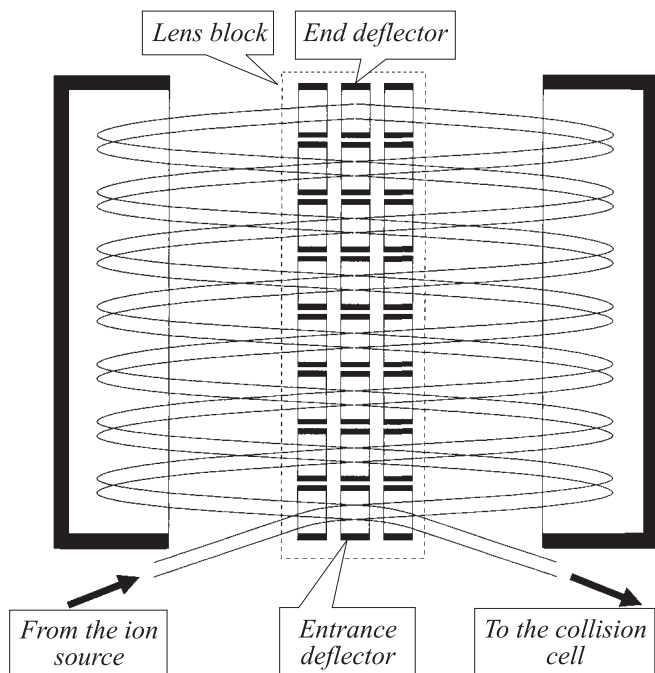


Рис. 5. Схема анализатора с фокусирующими линзами в дрейфовом пространстве и концевым дефлектором.

2. В анализаторе установлен дополнительный дефлектор, возвращающий ионы после прохождения ими всей длины зеркал в анализатор для вторичного его прохода в обратном направлении, как показано на рис. 5. Наличие такого концевого дефлектора не ограничивает полного массового диапазона, принимаемого анализатором, а искажения во временных характеристиках анализатора, вызванные наличием дефлектора, при большой длине пути ионов в анализаторе остаются незначительными.

3. Для ввода ионов в анализатор из ионного источника и вывода разделенных по времени пролета ионов в столкновительную ячейку положения первичного временного фокуса и столкновительной ячейки смещены по отношению к плоскости YZ . Вносимые этим смещением искажения во временных характеристиках анализатора незначительны из-за относительно малого изменения общей длины пролета ионов.

Для оценки качества предлагаемого анализатора в режиме работы с пучками ионов низких энергий с помощью программы SIMION 7.0 [24] была численно исследована модель анализатора, в котором расстояние по оси X между точками поворота пучка в противоположных зеркалах составляло 220 mm, а общая длина зеркал в направлении Z равнялась 1.2 m. Пучок ионов запускался в пространство между зеркалами под углом 3° к оси X , а количество отражений от зеркал на середине пути (т.е. от источника до концевого дефлектора) составляло 78. При средней энергии ионов 50 eV время пролета ионов массы 1000 u через анализатор составляло 11.4 ms. Анализатор обеспечивал 100%-ную расчетную трансмиссию пучка ионов с относительным энергоразбросом 20%, начальным по-

перечным сечением диаметра 2 mm и с начальным угловым разбросом 1° . При этих параметрах ионного пучка разрешающая способность анализатора по массе по основанию временного пика (при нулевом начальном временном разбросе в пучке) составляла около 500, а на полувысоте пика равнялась 4000.

Устойчивость ионного пучка сохранялась в анализаторе и при введении внешних возмущений в полевую структуру. Так, анализатор продолжал показывать сходные расчетные параметры при введении внешнего магнитного поля, каждая из координатных компонент которого составляла 10 H, потери трансмиссии при этом оценивались в 20%. Аналогичный результат наблюдался при введении малого (на угол 0.1°) поворота одного из зеркал в плоскости XZ зигзагообразной траектории ионного пучка. Подчеркнем, что такая устойчивость обеспечивается периодической фокусировкой пучка зеркалами (в плоскости XY) и линзами (в плоскости XZ).

Экспериментальная установка

Для исследования свойств и определения параметров времяпролетного анализатора был разработан и изготовлен прототип с увеличенным по сравнению с приведенным в предыдущем разделе расстоянием между зеркалами, но уменьшенным количеством отражений ионного пучка от этих зеркал. Взаимное расположение основных элементов прототипа показано на рис. 6.

Анализатор состоит из двух одинаковых параллельных планарных ионных зеркал и блока линз, расположенного на оси симметрии между зеркалами. Каждый электрод зеркала собран из девяти пластин толщиной 1 mm, изготовленных из нержавеющей стали и расположенных поперечно к плоскости XZ . Методом электроискровой резки в пластинах вырезаны окна размером 228×32 mm, в зазоре которых движется пучок ионов. Пластины изолированы между собой прецизионными диэлектрическими шайбами высотой 2 mm и стянуты диэлектрическими стрержнями. Суммарная непараллельность сборки каждого зеркала, также как и допуск на

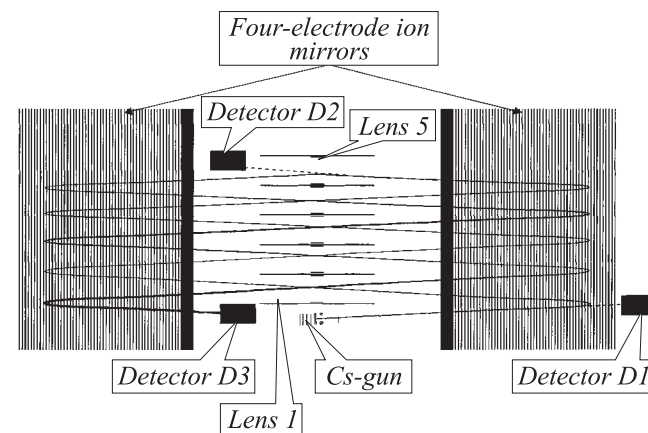


Рис. 6. Взаимное расположение основных элементов экспериментального прототипа анализатора.

расстояние между зеркалами, не превышает $10\ \mu\text{m}$ при расстоянии между „крышками“ отражающих электродов $600\ \text{mm}$.

Блок электростатических линз состоит из пяти одинаковых двумерных линз, установленных с шагом $30\ \text{mm}$. На внутренних поверхностях отсеков линзового блока закреплены и изолированы десять одинаковых пластин шириной $10\ \text{mm}$, которые и являются фокусирующими электродами линз. Все фокусирующие электроды имеют независимое питание, что позволяет использовать любую линзу в качестве отклоняющего элемента.

При исследовании свойств анализатора в качестве источника тестового ионного пучка использовалась специально разработанная малогабаритная цезиевая низкоэнергетическая пушка, подробно описанная в работе [25]. Такая пушка обеспечивает эмиттанс ионного пучка, близкий к акцептансу анализатора. Импульсный пучок ионов формируется подачей модулирующего напряжения на управляющий электрод пушки. Энергоразброс выходящего из пушки пучка в импульсном режиме колеблется от 4% при энергии ионов $100\ \text{eV}$ до 20% при энергии $10\ \text{eV}$. В макете анализатора используются три детектора, расположение которых показано на рис. 6. В качестве детекторов использовались электронные умножители ВЭУ6. Детектор Д1 расположен непосредственно за щелью в отражающем электроде зеркала и используется для детектирования формируемого пушкой ионного пучка при выключенном зеркале. Детектор Д2 позволяет детектировать ионный пучок, прошедший анализатор в одном направлении. Для этого на электроды пятой линзы подается только фокусирующее напряжение. Детектор Д3 является основным приемником анализатора и позволяет детектировать ионный пучок, прошедший весь анализатор „туда и обратно“ при соответствующем подборе отклоняющих напряжений на пятой линзе.

В системе используется импульсный усилитель с полосой не менее $100\ \text{MHz}$ и коэффициентом усиления около 10^3 . Амплитуда шума на выходе усилителя не превышает $5\text{--}10\ \text{mV}$, а длительность импульса, соответствующего отклику системы на одиночный ион, составляет $40\text{--}50\ \text{ns}$. Параметры импульсных сигналов измерялись и регистрировались с помощью осциллографа с усреднением или системы АЦП AP-100 [26], имеющей временное разрешение $1\text{--}10\ \text{ns}$ и вертикальную шкалу 8 бит.

Откачка камеры анализатора осуществляется с помощью турбомолекулярного насоса со скоростью откачки $250\ \text{l/s}$ и механического насоса. Все присоединения вакуумной камеры выполнены с помощью витоновых уплотнений. В вакуумной откачной магистрали используется сорбционная ловушка. Давление в вакуумной камере составляет $3 \cdot 10^{-7}\ \text{Torr}$.

Настройка анализатора

Настройка транспортировки ионного пучка через анализатор и оценка трансмиссии проводились в непрерывном режиме работы ионного источника при энергии

пучка $100\ \text{eV}$. Качество настройки контролировалось детекторами Д1, Д2 и Д3. Настройка на максимум ионного тока на детекторе Д2 проводилась при помощи подачи небольших отклоняющих напряжений на электроды линз; величины этих напряжений не превышали $1\ \text{V}$. Сравнение токов, измеренных на детекторах Д2 и Д3 (оба работали в режиме коллектора), показало, что дополнительные пять отражений на обратном пути ионного пучка не приводят к сколько-нибудь заметному падению интенсивности ионного тока.

В режиме импульсной модуляции цезиевой пушки при энергии ионов $100\ \text{eV}$ на экране осциллографа наблюдался пик ионов цезия Cs^+ со временем пролета около $500\ \mu\text{s}$, что хорошо соответствует результатам численного моделирования.

На начальном этапе работы с анализатором на осциллограмме, кроме пика ионов Cs^+ , наблюдались менее интенсивные пики, расположенные через равные интервалы времени, амплитуда которых сильно зависела от значений линзовых напряжений. Анализ численной трехмерной модели анализатора показал, что подобный эффект мог быть вызван тремя совокупными причинами: большим угловым разбросом ионного пучка в горизонтальной плоскости, который мог быть причиной упругого отражения ионов от электродов линз; большим угловым разбросом пучка в вертикальной плоскости и его искажением в области зеркала; наконец, нарушением расчетного режима фокусировки ионного пучка по причине отклонения структуры поля линз от двумерной из-за конечного размера линз по высоте.

Наблюдаемый эффект был практически полностью устранен серией доработок анализатора. На входе ионного пучка в зеркало была установлена маска высотой $3\ \text{mm}$, перед линзами установлены маски с окном $20 \times 60\ \text{mm}$, исключающие попадание пучка на элементы линз, и структура поля линз была приближена к двумерной путем модификации формы фокусирующих электродов линз.

Проведенные доработки, подбор потенциалов на электродах линз и цезиевой пушки, а также расширение полосы пропускания усилителя позволили придти к режиму работы анализатора, в котором на экране осциллографа наблюдался лишь хорошо сфокусированный пик ионов цезия длительностью порядка $130\ \text{ns}$ на полувысоте, что при времени пролета $500\ \mu\text{s}$ соответствует разрешающей способности по массе 2000 . Нижний предел длительности пика определяется в основном возможностями принятой схемы модуляции пучка в ионном источнике и сравнительно малой интенсивностью пучка на низких энергиях.

Поскольку анализатор разрабатывался для использования в таком временном масштабе, который осуществим лишь при сравнительно низких энергиях ионов, важным тестом явилось подтверждение уникальных свойств временной фокусировки ионного пучка по энергии, обеспечиваемых ионными зеркалами анализатора. На рис. 7 приводятся зависимость времени пролета

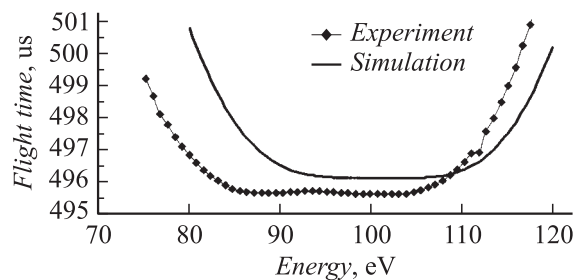


Рис. 7. Расчетная и экспериментальная зависимости времени пролета от энергии ионов.

ионов цезия от энергии, рассчитанная с помощью программы SIMION, и подобная же зависимость, снятая на макете анализатора в диапазоне энергий ионов 100 ± 20 eV. Экспериментальная зависимость снималась при потенциалах на электродах зеркал, неизменных и близких к расчетным, а энергия ионов изменялась напряжениями ионизатора и модулятора пушки. Кривые демонстрируют диапазон фокусировки времени пролета по энергии, а форма полученной экспериментальной кривой позволяет утверждать достижение третьего порядка фокусировки времени пролета по энергии.

Не менее важной явилась проверка способности анализатора работать при энергии ионов ниже 100 eV. Оказалось, что анализатор успешно работает в диапазоне энергий от 100 до 10 eV. Перенастройка цезиевой пушки на такие энергии контролировалась сигналом на детекторе Д1 при выключенном питании зеркал. При каждом выбранном значении энергии ионов напряжения на электродах зеркал регулировались таким образом, чтобы пик ионов цезия достигал максимальной амплитуды при минимальной длительности. Экспериментально найденные оптимальные режимы настройки потенциалов электродов отличались от расчетных не более чем на 2%.

По мере уменьшения энергии ионов наблюдается тенденция снижения интенсивности сигнала. Этот эффект может объясняться увеличением расходимости формируемого пушкой ионного пучка и отсечкой его на диафрагмах и масках анализатора. Для подтверждения достоверности этого предположения была проведена серия измерений тока ионов на детекторе Д3 с одновременной фиксацией тока на детекторе Д1. Было показано, что амплитуда сигналов на обоих детекторах изменяется практически по одному закону, определяемому качеством и особенностями настройки пушки в данной серии измерений, и при малых энергиях эта амплитуда падает обратно пропорционально энергии, как и следует ожидать с учетом возрастания расходимости пучка.

Возможности анализатора

В результате настройки были устойчиво получены следующие параметры анализатора. Потери в анализаторе не превышали 10% при энергии ионов от 100

до 40 eV, составляли около 20% при энергии ионов 20 eV и около 40% при энергии ионов 10 eV. Достигнутые значения разрешающей способности по массе составили 3–5 тысяч. При снижении энергии со 100 до 20 eV увеличение времени пролета позволяет уменьшить относительный вклад начальной длительности ионного пучка, что приводит к увеличению разрешающей способности. При энергиях ниже 20 eV возникают дополнительные факторы, ухудшающие разрешение. Такими факторами, вероятно, являются электрические наводки на электродах и влияние неидеального состояния поверхностей электродов.

Возможности анализатора для регистрации ионных спектров исследовались с применением регистрации сигнала с помощью системы АЦП AP-100 [26]. Возможности анализатора проверялись при регистрации следовых компонент ионов щелочных металлов, содержащихся в используемом нами алюминате цезия. Для оценки выхода этих компонент были проведены предварительные измерения на квадрупольном масс-спектрометре MX7302. Были обнаружены ионы калия и рубидия в количествах, составляющих 10^{-5} – 10^{-6} долей от ионов цезия. Ионы натрия обнаружены не были.

Для повышения динамического диапазона спектры записывались хоть и с помощью АЦП, но в счетном режиме. Коэффициент умножения ВЭУ6 подбирался таким образом, чтобы при шуме амплитудой 2–5 mV сигнал единичного иона достигал амплитуды 10–20 mV. При этом порог регистрации устанавливался на уровне около 5 mV для отсекаания как аналогового шума, так и дрожания последнего бита в АЦП. Шкала АЦП, равная 500 mV (2 mV на бит), выбиралась так, чтобы избежать насыщения АЦП наиболее интенсивным пиком цезия, составлявшим около 100 ионов на старт при максимальной амплитуде сигнала менее 30 ионов, т. е. менее 500 mV. Невзирая на счетный режим, при частоте повторения 1 kHz интенсивность пика иона цезия составляла десятки миллионов отсчетов в минуту и в спектре набиралась хорошая статистика и динамический диапазон. Пример такого масс-спектра, снятого при энергии ионов 10 eV, приводится на рис. 8.

Полученные результаты продемонстрировали, что масс-спектры могут быть записаны с чрезвычайно ма-

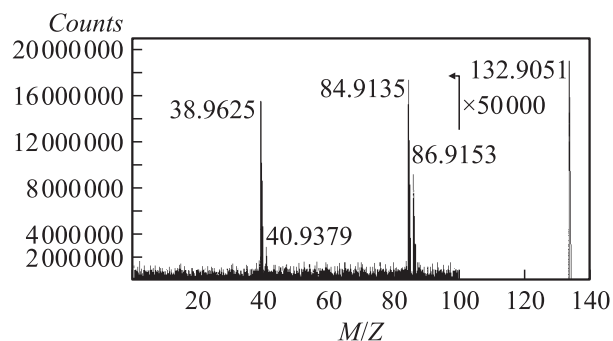


Рис. 8. Масс-спектр ионов, эмиттируемых цезиевой пушкой. Интенсивность спектра при $M/Z < 100$ увеличена в 50 000 раз.

лым фоном рассеянных ионов, что еще раз подтвердило действенность принятых нами мер по ослаблению такого фона. Интенсивность пиков рассеянных ионов, которые мы связываем с паразитными отражениями ионов в тракте анализатора, снижена до уровня менее 10^{-5} от уровня интенсивности ионов цезия. В каждом масс-спектре надежно регистрируются ионы изотопов $^{39}\text{K}^+$, $^{41}\text{K}^+$, $^{85}\text{Rb}^+$ и $^{87}\text{Rb}^+$ при соотношениях амплитуд пиков, близких к соотношениям их количеств в диапазоне 10^{-5} – 10^{-6} . Интенсивность пика иона $^{41}\text{K}^+$ составляет лишь $3 \cdot 10^{-6}$ от интенсивности пика ионов цезия. При столь слабых интенсивностях следовых ионов масса любого из них могла быть определена с точностью, лучше чем 0.0001 и при использовании одной из следовых компонент в качестве внутреннего стандарта, например, при определении массы $^{39}\text{K}^+$, $^{41}\text{K}^+$ и $^{87}\text{Rb}^+$ с калибровкой по пикам ионов цезия и $^{85}\text{Rb}^+$. Все названные особенности в равной степени относятся к масс-спектрам, записанным во всем диапазоне энергии ионов от 100 до 10 eV.

Следует отметить важность поддержания низкочастотной стабильности питания многоотражательного анализатора. При энергии 100 eV скорость движения ионов цезия составляет 12 mm/ μs , время движения в поле одного электрода длиной 25 mm составляет 2 μs (500 kHz), время полного оборота (цикла из двух отражений между зеркалами) равно 100 μs (10 kHz), а полное время пролета 500 μs (2 kHz). Поэтому низкочастотные наводки (менее 2 kHz) должны сказываться как вариации электродных потенциалов. Как и ожидалось, наибольшее смещение пика (около 1 μs на 1 V) вызывается изменением потенциала на отражающем электроде зеркала. При уровне пульсаций напряжений наших источников питания 10 mV величина смещения пика по этой причине не превышала 10 ns. Высокочастотные (более 1 MHz) колебания напряжения не влияют существенно на положение пика. В диапазоне 1 kHz–1 MHz встречаются резонансные частоты, особенно сильно искажающие движение ионов и, как следствие этого, очень заметно влияющие на разрешающую способность анализатора. Экспериментальная проверка, выполненная наложением переменного напряжения с регулируемой амплитудой и частотой на напряжения питания электродов зеркала, показала возможность катастрофического падения разрешающей способности анализатора при амплитуде переменного напряжения около 100 mV на некоторых частотах, в наших экспериментах на частотах, близких к 60 и 200 kHz.

Заключение

В работе предложена концепция тандемного анализа на основе параллельной регистрации фрагментов всех родительских ионов при использовании времяпролетных анализаторов в качестве обоих каскадов тандема. В рамках такой концепции родительские ионы разделяются „медленным“ времяпролетным анализатором,

время прохождения ионов масс порядка 1000 и через который составляет порядка десяти миллисекунд. Для такого тандема разработана уникальная схема планарного многоотражательного времяпролетного анализатора, работающего в полном диапазоне масс на малых (порядка 100 eV) энергиях и экспериментально реализован прототип такого анализатора. Показана устойчивость движения ионов и малые потери ионного тока на 5 полных оборотах пучка в анализаторе. Продемонстрирована близость с расчетной моделью по режимам настройки и устойчивости к вариациям электрических потенциалов и, в частности, подтвержден третий порядок фокусировки времени пролета по энергии. Акцептанс прибора оценен как $6\text{ mm} \times 1.5^\circ$. Показано, что анализатор устойчиво функционирует при снижении энергии ионов до 10 eV. Даже при таких исключительно низких для масс-спектрометрии энергиях получены масс-спектры с разрешающей способностью по массе около 5000. Дальнейшее снижение энергии ионов ограничено магнитными полями турбонасоса и датчика давления, а также наводками на электроды в диапазоне около 10 mV, в том числе включающих резонансные частоты в полосе 10–100 kHz, возбуждающие неустойчивость движения ионов. Многоотражательный времяпролетный анализатор демонстрирует исключительно низкий сигнал рассеянных ионов, что позволило записать масс-спектры с динамическим диапазоном 10^6 .

Авторы выражают глубокую благодарность М.С. Сведенцову за разработку программ оптимизации полевых структур бессеточных ионных зеркал и группе А.Ф. Кузьмина за тщательное измерение содержания количества сопутствующих ионов щелочных металлов, эмиттируемых нагретым алюминатом цезия.

Список литературы

- [1] *Jonson J.V., Yost R.A.* // Anal. Chem. 1985. Vol. 57. P. 758A–768A.
- [2] *McLafferty F.W.* Tandem Mass Spectrometry. New York: John Wiley and Sons, 1983.
- [3] *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В.* и др. // ДАН. 1984. Т. 277. С. 374–380.
- [4] *Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В.* и др. // ЖАХ. 1985. Т. 40. № 6. С. 160–172.
- [5] *Yamashita M., Fenn J.B.* // J. Phys. Chem. 1984. Vol. 84. P. 4671.
- [6] *Whitehouse C.M., Dreyer R.N., Yamashita M.* et al. // Anal. Chem. 1985. Vol. 57. P. 675–679.
- [7] *Fenn J.B., Mann M., Meng C.K.* et al. // Science. 1989. Vol. 246. P. 64–71.
- [8] *Tanaka K., Waki H., Ido Y.* et al. // Rapid Comm. Mass Spectrom. 1988. Vol. 2. P. 151.
- [9] *Karas M., Hillenkamp F.* // Anal. Chem. 1988. Vol. 60. P. 2299–3201.
- [10] *Karas M., Hillenkamp F.* // Advances in Mass Spectrometry / Ed. P. Longevialle. London: Heyden, 1989. P. 416.
- [11] *Aebersold R., Mann M.* // Nature. 2003. Vol. 422. P. 198–203.
- [12] *Verenichikov A.* Patent GB2390935. Filed 16.07.2002.

- [13] *Вереничков А.Н.* Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 34–37.
- [14] *Явор М.И., Вереничков А.Н.* // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 38–45.
- [15] *Хасин Ю.И., Вереничков А.Н., Гаврик М.А.* и др. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 59–71.
- [16] *Douglas D.J., French J.B.* // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 1992. Vol. 3. P. 398.
- [17] *Douglas D.J., French J.B.* Patent US4963736. Filed 12.12.1988.
- [18] *Vollnik H., Casares A.* // Int. J. Mass Spectrometry. 2003. Vol. 227. P. 217–222.
- [19] *Toyoda M., Okumura D., Ishihara M.* et al. // J. Mass Spectrometry. 2003. Vol. 38. P. 1125–1142.
- [20] *Назаренко Л.М., Секунова Л., Якушев Е.М.* А.С. № 1725289 А1. 1992.
- [21] *Verentchikov A., Yavor M.* Extended abstract ASMS Conf. 2003. (www.asms.org).
- [22] *Вереничков А.Н., Явор М.И.* // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 46–58.
- [23] *Вольник Г.* Оптика заряженных частиц. СПб.: Энергоатомиздат, 1992. 280 с.
- [24] *Dahl D.A.* SIMION 3D v. 7.0 User's Manual. Idaho National Eng. Envir. Lab., 2000. 480 p.
- [25] *Хасин Ю.И., Гаврик М.А., Демидов В.Н.* и др. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 72–79.
- [26] *Лютвинский Я.И., Петров Д.М., Вереничков А.Н.* и др. // Научное приборостроение. 2004. Т. 14. № 2. С. 80–91.