

04;10;12

Фокусировка и декластеризация ионов в переменном квадрупольном электрическом поле

© В.В. Первухин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск
E-mail: pervv@che.nsk.su

Поступило в Редакцию 21 февраля 2005 г.

Предложен и исследован способ фокусировки ионов при повышенных давлениях в переменном квадрупольном электрическом поле. Показано, что это позволяет увеличить чувствительности масс-спектрометрических методов, использующих ионизацию при повышенных давлениях (таких как ионизация тлеющим разрядом и химическая ионизация при атмосферном давлении), одновременно избавляясь от кластерных ионов.

В масс-спектрометрических методах, использующих ионизацию при повышенных давлениях (таких как ионизация тлеющим разрядом и химическая ионизация при атмосферном давлении) важно сфокусировать полученные ионы, чтобы без потерь доставить их в область анализа. Для исследования процессов нуклеации нами была разработана методика ионизации газовой среды методом токово-ограниченного разряда [1]. Идея метода заключалась в том, что ограниченный по току разряд внутри камеры ввода образца вызывался обычным коронным разрядом в воздухе, приложенным между иглой и трубой ввода, используемой как плавающий электрод. Такая ионизация является разновидностью ионизации тлеющим разрядом и очень похожа на химическую ионизацию при атмосферном давлении, поскольку чувствительна к примесям, имеющим высокое сродство к протону. Цель настоящей работы — на примере ионизацией токово-ограниченным разрядом выяснить возможность фокусировки ионов при форвакуумных давлениях переменным квадрупольным электрическим полем. Хорошо известно, что в масс-спектрометрах типа „ионная ловушка“ давление специально повышается, чтобы собрать ионы в центре [2].

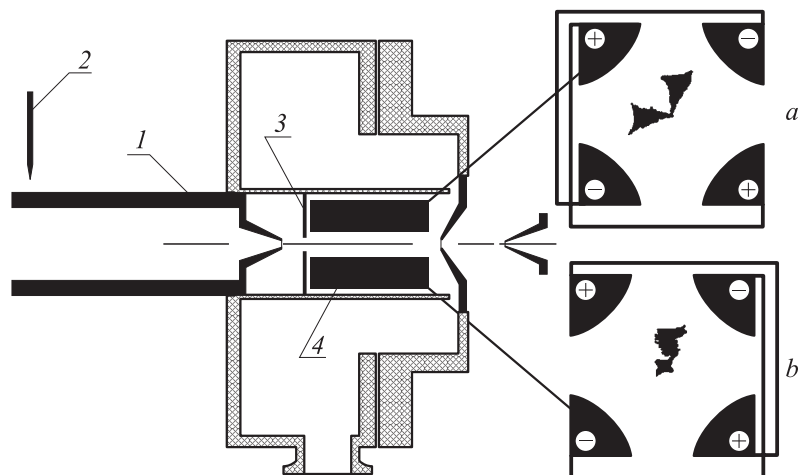


Рис. 1. Схема установки и результаты расчетов фокусирующего влияния переменного электрического поля на траекторию ионов.

При применении токово-ограниченного разряда возникает ряд трудностей, основным из которых является невозможность избавиться от кластерных ионов, сильно мешающих анализу. В переменном электрическом поле возможна декластеризация ионов вследствие нагрева их этим полем.

Источник токово-ограниченного разряда. Разработанная нами система ввода и ионизации газового образца показана на рис. 1. Система представляет собой трехступенчатую систему дифференциальной откачки. В первую ступень образец поступает через трубу из нержавеющей стали с конусным наконечником 1. Диаметр отверстия в наконечнике 0.5 mm. Откачка этой области производится механическим насосом со скоростью 5 литров в секунду. Давление в первой ступени дифференциальной откачки при атмосферном давлении на входе составляет около 6 Торг.

В этой же камере производится ионизация газа токово-ограниченным разрядом. Для реализации такого разряда зажигается обычный коронный разряд между иглой 2 и трубой ввода как плавающим электродом 1. Это индуцирует электрический разряд между концом конуса и противоэлектродом 3. Очевидно, что ток этого разряда

ограничен током короны. Контроль тока этого разряда осуществлялся микроамперметром, включенным в цепь противозлектрода.

Квадрупольная линза. Через отверстие в противозлектроде (диаметр 3 mm) ионы поступают в квадрупольную линзу 4, на электроды которой приложено синусоидальное напряжение частотой от 10 до 100 kHz и амплитудой от 0 до 500 V. Квадрупольная линза представляет собой четыре стержня из нержавеющей стали диаметром 10 mm и длиной 120 mm, соединенные попарно, как показано на рисунке 1, *a* и *b*. Центры стержней находятся в вершинах квадрата со стороной 11.5 mm.

На этом же рисунке показаны результаты компьютерных расчетов влияния переменного электрического поля квадрупольного типа на фокусировку ионов. Для этих расчетов нами была использована программа SIMION 3D Version 6.0 [3]. Эта программа позволяет траекторию в электрических и магнитных полях, созданных произвольно расположенными электродами. Для учета влияния повышенного давления в зоне нахождения иона нами использовались две модели.

Во-первых, модель линейного торможения иона, когда его движение описывается формулой:

$$\frac{e\mathbf{E}}{m} = \frac{d^2}{dt^2} \mathbf{r} - D \frac{d}{dt} \mathbf{r}, \quad (1)$$

где e — заряд иона, m — его масса, \mathbf{r} — радиус-вектор иона, D — коэффициент линейного торможения и \mathbf{E} — напряженность электрического поля, зависящая от времени.

Во-вторых, модель упругих столкновений с неподвижными шарами, в которой вероятность столкновения описывается формулой $\exp(-vt/\lambda)$, где V — скорость иона, λ — средняя длина его свободного пробега. Углы разлета в этой модели зависят от прицельного параметра. Прицельный параметр вычисляется в этой модели с помощью генератора случайных чисел пропорционально площади столкновений с этим прицельным параметром.

На рис. 1, *a* показана траектория движения иона в первой модели, а на рис. 1, *b* — во второй. Параметры моделей выбраны соответствующими давлению 1 Torr при молекулярной массе спутного газа 28 u. и молекулярной массе иона 100 u. (при этом считалось, что длина свободного пробега иона равна $3 \cdot 10^{-3}$ cm [4], а линейное торможение вычислялось из сравнения формулы (1) с формулой для дрейфа иона в

электрическом поле $\mathbf{V} = (b_0/P)\mathbf{E}$, где P — давление спутного газа и b_0 примерно равно $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \cdot \text{Torr} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [5]).

Как видно из рисунка, при прикладывании переменного квадрупольного поля на электроды ионы стремятся в центр квадрупольной линзы, т.е. осуществляется фокусировка ионов. Видно также, что оба метода расчета дают одинаковые результаты, однако в методе с линейным торможением траектория иона стремится практически в точку, тогда как метод рассеяния на неподвижных шарах позволяет увидеть некоторую область, в которой происходит фокусировка ионов. По всей видимости, второй случай ближе к реальности, поскольку первая модель более грубая.

Следует отметить, что обе модели показывают высокую чувствительность такого метода фокусировки к давлению внутри камеры, амплитуде и частоте электрического поля. Так, при введении высокого коэффициента линейного торможения или малой длины свободного пробега (что соответствует высоким давлениям), диффузия ионов к центру становится очень медленной и фокусировки практически не происходит. В противоположном случае, когда вводятся параметры, соответствующие низким давлениям, амплитуда колебаний ионов становится слишком большой и они вылетают на электроды. Аналогичные эффекты наблюдаются при изменении амплитуды и частоты электрического поля.

Для экспериментального исследования эффектов фокусировки ионов в переменном квадрупольном электрическом поле после прохождения квадрупольной линзы ионы вытягиваются через сопло диаметром 0.6 mm во вторую ступень дифференциальной откачки, где давление составляло 0.6 Torr, и поступают в масс-анализатор. Масс-спектрометрические условия здесь подробно описаны в [6].

Результаты экспериментов показаны на рис. 2. Как видно из рисунка, при повышении амплитуды переменного электрического поля частотой 100 kHz сначала происходит монотонное увеличение общего тока ионов до напряжения около 180 V, а затем в качественном соответствии с расчетами полный ионный ток масс-спектрометра начинает падать. Следует отметить, что при используемых давлениях (6 Torr) не удается повысить напряжение выше 250 V, поскольку между электродами начинает возникать электрический разряд.

Другим эффектом, возникающим при фокусировке ионов переменным электрическим полем, является декластеризация ионов. Действи-

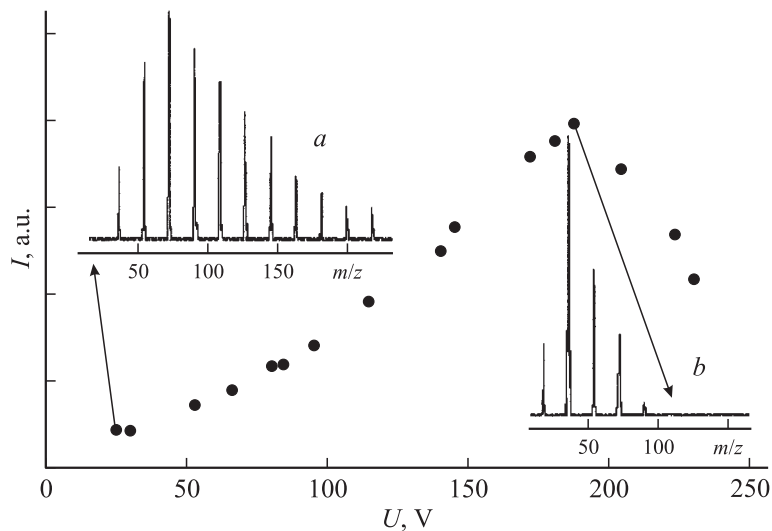


Рис. 2. Зависимость общего тока ионов от амплитуды переменного напряжения на электродах квадрупольной линзы. На выносках *a* и *b* показаны масс-спектры в соответствующих точках.

тельно, при воздействии поля происходит ускорение ионов относительно нейтральных молекул. Таким образом, энергия столкновений ионов с нейтральными молекулами повышается, что приводит к повышению внутренней температуры ионов. Поскольку большинство ионов при повышенных давлениях существуют в виде кластеров (в нашем случае, в воздушной среде, кластеров воды), повышение внутренней температуры приводит к испарению кластерной оболочки.

На рис. 2 показаны масс-спектры воздуха лаборатории при амплитуде переменного напряжения на электродах квадрупольной линзы 25 V (спектр *a*) и 180 V (спектр *b*). В обоих случаях масс-спектр представляет собой кластерную серию воды — $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, однако при малых напряжениях наиболее интенсивный кластерный ион соответствует $n = 4$ (кластер $n = 1$ не виден), а при больших напряжениях максимальный пик приходится на $n = 2$. Это иллюстрирует эффект декластеризации ионов в переменном электрическом поле высокой интенсивности.

Выводы. Одним из основных факторов, ограничивающих чувствительность масс-спектрометрических методов, использующих ионизацию при повышенных давлениях, являются потери при транспортировке ионов из области с высоким давлением в вакуум. Эти потери вызваны, прежде всего, тем, что при давлениях выше 10^{-3} Torr невозможна эффективная фокусировка ионов постоянными электрическими полями. В нашей работе на примере ионизации токово-ограниченным разрядом предложен и исследован метод увеличения чувствительности этих методов путем фокусировки ионов при повышенных давлениях в переменном квадрупольном электрическом поле. Одновременно с этим показано, что при такой фокусировке происходит декластеризация анализируемых ионов.

Список литературы

- [1] *Mikheev V.B., Irving P.M., Laulinena N.S., Barlow S.E., Pervukhin V.V.* // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. N 24. P. 10772.
- [2] *Todd J.F.J.* // Mass Spectrom. Rev. 1991. V. 10. P. 3.
- [3] *Dahl D.A.* SIMION 3D Version 6.0 User's Manual, 1995.
- [4] *Brown S.C.* Basic Data of Plasma. / Physics American Institute of Physics. New York, 1993.
- [5] *Пожаров С.Л., Хабибулаев П.К.* Диагностика ионного состава плазмы. Ташкент, 1987.
- [6] *Первухин В.В., Ибрагимов Р.Р., Моралев В.М.* // ПТЭ. 1997. № 5. С. 122.