

02;12

Увеличение разрешения спектрометра приращения ионной подвижности при применении напряжения „ряби“

© В.В. Первухин, Д.Г. Шевень

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

E-mail: pervv@che.nsk.su

В окончательной редакции 4 мая 2008 г.

Предложен и исследован способ увеличения разрешающей способности спектрометра приращения ионной подвижности (СПИП) при подаче напряжения фиксированной частоты („ряби“) на выходной электрод прибора. Компьютерное моделирование и эксперимент показали, что этот подход приводит к сужению диапазона компенсирующих напряжений, разрешающих передачу ионов через СПИП, и увеличивает разрешение прибора, одновременно уменьшая интенсивность сигнала. Для ионов протонированного диэтиламина получено увеличение разрешения более чем в два раза, при уменьшении интенсивности — на 40%. Подача напряжения „ряби“ на выходной электрод оставляет низкими диффузионные потери ионов в аналитическом промежутке.

PACS: 51.50.+v

Спектрометрия приращения ионной подвижности (СПИП) используется для обнаружения примесей в газах [1], как детектор в газовой хроматографии [2], и для предварительного распределения ионов в масс-спектрометрии [3]. Разделение ионов в СПИП основано на различной подвижности иона в сильных и слабых электрических полях, создаваемых асимметричным периодическим напряжением $U_d(t)$ (напряжение дисперсии) на электродах плоского или цилиндрического СПИП. Мерой разделения ионов является напряжение компенсации U_c , компенсирующее дрейф ионов к электродам. Плоская геометрия прибора характеризуется лучшим разрешением, а цилиндрическая — лучшей чувствительностью [4]. Последнее связано с тем, что цилиндрическая геометрия приводит к фокусировке ионов и уменьшает диффузионные потери [5], разрешая, однако, прохождение ионов одного типа через СПИП в некотором интервале δU_c , тогда как в плоской геометрии одному $U_d(t)$ для данного иона соответствует одно U_c .

В работе [6] численным моделированием было показано, что добавление к $U_d(t)$ напряжения „шума“ (случайные частоты) или „ряби“ (фиксированной частоты) приводит к сужению области фокусировки ионов при их проходе через цилиндрический СПИП. Это позволяет увеличить разрешение прибора, уменьшая чувствительность. Основываясь на этой работе, мы попытались оптимизировать работу СПИП, прикладывая напряжение „ряби“ не как добавку к напряжению дисперсии, а только в конце пути ионов через СПИП, перед их вводом в масс-спектрометр. Идея заключается в том, чтобы оставить диффузионные потери ионов минимальными в цилиндрической части прибора и увеличивать разрешение сужением δU_c в финальной части пути ионов. Компьютерное моделирование движения ионов в СПИП с цилиндрической геометрией при этих условиях может позволить оценить правильность этой идеи.

Экспериментальная установка, используемая в работе, детально описана ранее [7]. Расположение электродов СПИП изображено на рис. 1. Здесь: 1 — центральный электрод с диаметром 7.4 mm оканчивается полушарием; 2 — внешний электрод с внутренним диаметром 10.6 mm, 3 — выходной электрод в форме внутренней полусферы диаметром 10.6 mm, соединенной с масс-спектрометром. Напряжение „ряби“ U_{ripple} (0 — 200 V; 100 Hz — 100 kHz) подается на электрод 3 от генератора звуковых колебаний ГЗ-118 через трансформатор и контролируется осциллографом С1-112А.

Ионы были получены в камере ионизации (5 mm диаметром и 10 mm длиной) с источником β -излучения ^{63}Ni (Изотоп, Санкт-Петербург, Россия) активностью 10 mCi. В камеру ионизации воздух с примесью паров анилина и/или диэтиламина подавался со скоростью 0.5 L/min. Транспортный газ (воздух, насыщенный парами этанола) подавался со скоростью около 2 L/min в аналитический промежуток, минуя камеру ионизации.

Для экспериментов использовали химикаты марки „ХЧ“: этиловый спирт без дальнейшей обработки; анилин и диэтиламин предварительно подвергались однократной перегонке для избавления от примесей, появляющихся при их хранении.

Траектории ионов в СПИП были рассчитаны с использованием компьютерной программы SIMION [8]. Программа применялась для расчета электрических полей, а движения ионов определялись формулой $V = K(E)E$, где $K(E) = K_0(1 + \alpha(E/N)) \approx K_0(1 + \alpha_2(E/N)^2)$,

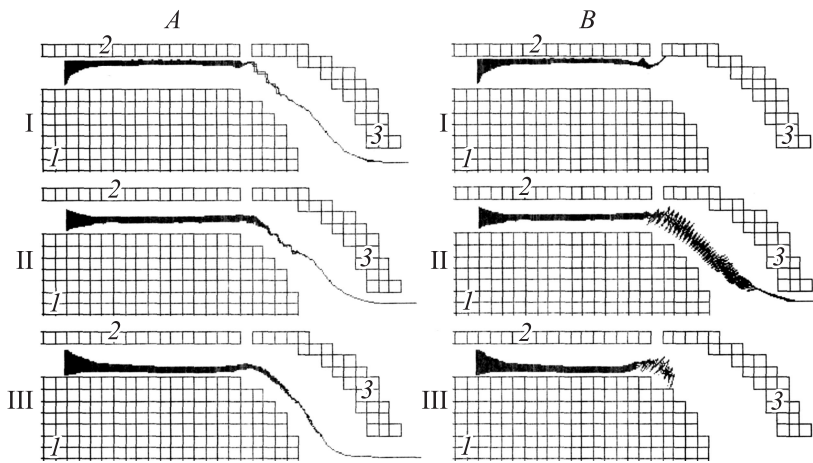


Рис. 1. Результаты моделирования движения ионов через СПИП при $U_d = 3$ kV, $K_0 = 1.81 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, $\alpha = 10.8 \cdot 10^{-6} \text{ Td}^{-2}$ и атмосферном давлении. Столбец A — в отсутствие напряжения „ряби“ на выходном электроде, столбец B при $U_{\text{ripple}} = 120$ V, $\omega_{\text{ripple}} = 10^3$ Hz. Линии I, II и III соответствуют $U_c = 10.5$, 13 и 14 V.

V — скорость движения иона, K_0 — коэффициент подвижности иона в слабом электрическом поле, $\alpha(E)$ — функция, описывающая зависимость подвижности иона от электрического поля, α_2 — первый член ее разложения в ряд, N — плотность числа молекул нейтрального газа. Поток газа качественно описывался как движение иона с постоянной скоростью слева направо на рис. 1, и не учитывались изменения скорости и направления движения газа, диффузия и отталкивание ионов. На электрод 1 (рис. 1) подано напряжение компенсации U_c и дисперсии, $U_d(t) = U_d(0.66 \sin(\omega t) + 0.33 \cos(2\omega t))$, где U_d — ее амплитуда и ω — частота ~ 170 kHz.

Рассчитанные траектории движения пяти ионов в СПИП при условиях $U_d = 3$ kV, $K_0 = 1.81 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$, $\alpha = 10.8 \cdot 10^{-6} \text{ Td}^{-2}$ ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V} \cdot \text{cm}^2$) и атмосферном давлении показаны на рис. 1. Стартовое положение ионов — в разных местах между центральным и внешним электродами; действие U_d приводит к смещению ионов от стартовой позиции к месту, где выполнены условия фокусировки.

Двигаясь далее вместе, ионы попадают в область детектирования либо гибнут на электродах под действием напряжения „ряби“.

В колонке *A* на рис. 1 показаны траектории движения ионов в отсутствие U_{ripple} . При этом линии I, II и III соответствуют напряжениям компенсации U_c 10.5, 13 и 14 V. Как видно из рисунка, в зависимости от U_c ионы фокусируются в разных местах аналитического промежутка, однако все проходят в область детектирования. Этот диапазон δU_c , разрешающий прохождение, ухудшает разрешение прибора. Колонка *B* показывает результаты воздействия на движение ионов напряжения „ряби“ на выходном электроде ($U_{ripple} = 120$ V, $\omega_{ripple} = 10^3$ Hz). Основным результатом этого воздействия в том, что ионы, находящиеся на периферии промежутка, рекомбинируют на электродах, тогда как ионы, сфокусированные в середине промежутка, проходят в область детектирования.

Таким образом, напряжение „ряби“ на выходном электроде приводит к сужению диапазона δU_c , разрешающего прохождение ионов, и применение U_{ripple} должно привести к увеличению разрешения СПИП. Последнее было проверено экспериментально.

На рис. 2 показаны экспериментальные результаты воздействия U_{ripple} (180 V, 2 kHz), приложенного к выходному электроду СПИП, на спектр смеси протонированных ионов анилина ($H^+C_6H_5NH_2$) и диэтиламина ($H^+NH(C_2H_5)_2$). Видно, что спектры, снятые по полному току ионов, без воздействия напряжения „ряби“ (*a*) и с ее воздействием (*b*) отличаются более сильным разрешением в случае (*b*): в спектре (*a*) виден один несимметричный пик; спектр (*b*) показывает два пика, разрешенных почти до основания. Для масс-спектрометрической идентификации этих пиков мы останавливали развертку СПИП в выбранном месте и записывали масс-спектры выходящих из СПИП ионов. На рис. 2 показаны масс-спектры в обозначенных точках на вершинах пиков спектра (*b*).

Масс-спектр II содержит только ион ($H^+NH(C_2H_5)_2$) и его кластеры с этиловым спиртом, тогда как масс-спектр I содержит в основном ион ($H^+C_6H_5NH_2$) и аналогичные кластеры. Кластерные ионы не существенны для идентификации, поскольку могут образовываться в сверхзвуковой струе при вводе ионов в масс-спектрометр, поэтому левый пик в спектре (*b*) соответствует иону диэтиламина, а правый пик — иону анилина.

Мерой разрешающей способности СПИП (R) является отношение положения пика (U_c соответствующего его вершине) к ширине пика

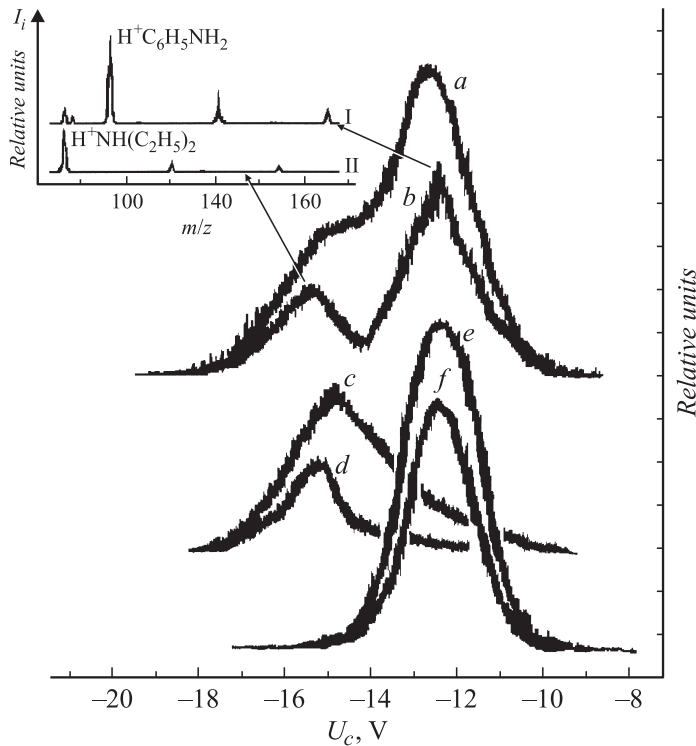


Рис. 2. Воздействие напряжения „ряби“ (180 V, 2 kHz), приложенного к полусферическому выходному электроду СПИП, на вид спектра смеси протонированных ионов анилина ($\text{H}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) и диэтиламина ($\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Спектры *a*, *b* сняты по полному ионному току масс-спектрометра; спектры *c*, *d* и *e*, *f* — по току ионов $\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и $\text{H}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ соответственно. В каждой паре нижний спектр характеризует влияние напряжения „ряби“. Масс-спектры I и II получены в указанных точках спектра *b*.

на половине высоты (ΔU_c), т.е. $R = U_c / \Delta U_c$. Чтобы определить эту величину при наличии и отсутствии U_{ripple} , нами были сняты спектры СПИП индивидуальных ионов ($\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) и ($\text{H}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$).

Спектры *c* и *d* на рис. 2 характеризуют изменение интенсивности пика с $m/z = 74$ ($\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) при сканировании напряжения ком-

пенсации (U_c), а спектры e и f — пика с $m/z = 94$ ($\text{H}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). Спектры c и e были получены в отсутствие U_{ripple} , а d и f — при подаче этого напряжения (180 V, 2 kHz) на выходной электрод. Применение U_{ripple} увеличивает разрешение от $R = 4.9$ до $R = 10.6$ для иона ($\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$) и от $R = 5.9$ до $R = 7.1$ для иона ($\text{H}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$). Отметим, что ширина пика иона диэтиламина уменьшается со стороны малых U_c , а ширина пика иона анилина уменьшается с обеих сторон.

Эти результаты качественно согласуются с результатами нашего моделирования и расчетами в работе [6]. Отметим, в работе [6] (где рассчитывалось влияние напряжения „ряби“ на всем пути ионов) показано, что улучшение разрешения в два раза происходит при уменьшении интенсивности на 60% в пределе единичного иона и на 90% в пределе максимального тока ионов. Увеличение разрешения более чем в два раза при уменьшении интенсивности на 40% (спектры c и d на рис. 2) указывает на правильность идеи о подаче U_{ripple} в конце пути ионов для уменьшения диффузионных потерь.

Что касается уменьшения ширины пика иона диэтиламина только со стороны малых U_c , то в работах [7,9] показано, что положение центрального электрода СПИП влияет на прохождение ионов, и ионы $\text{H}^+\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, сфокусированные около внешнего электрода, гибнут вследствие этого эффекта раньше, чем на них подействует напряжение „ряби“. На увеличение разрешения, следовательно, влияют и свойства иона, и электрические и геометрические параметры СПИП. Это является предметом дальнейших исследований.

Нами показано, что напряжение фиксированной частоты (рябь), приложенное на выходной электрод СПИП, приводит к увеличению его разрешения. При этом эффективность этого увеличения выше, чем в случае, когда U_{ripple} действует на всем пути иона в СПИП, поскольку диффузионные потери в последнем случае больше.

Воздействие U_{ripple} уменьшает чувствительность, но улучшает разрешение СПИП, поскольку его воздействие на траектории ионов сужает диапазон состояний δU_c , разрешающих передачу иона. Изменение частоты и/или амплитуды позволяет управлять разрешением СПИП в обмен на чувствительность и подбирать параметры в зависимости от задачи, что существенно расширяет практическую полезность СПИП анализаторов.

Работа поддержана РФФИ, грант 07-08-00143-а.

Список литературы

- [1] *Buryakov I.A.* // *Talanta*. 2003. V. 61. P. 369–375.
- [2] *Eiceman G.A., Tadjikov B., Krylov E.* et al. // *Journal of Chromatography A*. 2001. V. 917. P. 205–217.
- [3] *Guevremont R.* // *Journal of Chromatography A*. 2004. V. 1058. P. 3–19.
- [4] *Shvartsburg A., Li F., Tang K., Smith R.* // *Anal. Chem.* 2006. V. 78. N 11. P. 3706–3714.
- [5] *Крылов Е.В.* // *ЖТФ*. 1999. Т. 69. В. 1. С. 124–127.
- [6] *Shvartsburg A., Tang K., Smith R.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005. V. 16. P. 1447–1455.
- [7] *Первухин В.В., Шевель Д.Г.* // *ЖТФ*. 2008. Т. 78. В. 1. С. 114–120.
- [8] *Dahl D.A.* // *SIMION 3D Version 6.0 User's Manual*, 1995;
<http://citeseer.ist.psu.edu/article/dahl95users.html>.
- [9] *Guevremont R., Thekkadath G., Hilton C.* // *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2005. V. 16. P. 948–956.