

脉冲离子阱的设计

杭 伟 杨芑原** 王小如 黄本立

(厦门大学化学系 厦门 361005)

[摘要]本文提出了一种适用于飞行时间质谱仪的新颖离子阱。它可在脉冲状态下工作,并可存储极宽质量范围的离子。离子的存储量与离子阱中心所加的负电位理论上成正比,并可选择被存储离子的能量范围,可做为能量过滤器,减小离子的能量分散对分辨本领的影响;特别是该离子阱具有独立于离子源而引入离子的特点,扩大了应用范围。与通常所用的三维四极离子阱相比,其机械加工和配套电子线路都比较简单,可在一般的实验室内制做。

关键词: 离子阱 离子存储期 离子引出期 能量过滤 离子轨迹

1 简介

常规的质谱仪是由离子源、分析器和检测器三大部分组成,样品在离子源内被电离,经聚焦和加速后,进入质量分析器进行分离,最后由检测器得到质谱图。除了飞行时间质谱仪外,一般的质谱仪均采用质量扫描工作方式,在某一时刻,只有某一质量的离子能被分析,其他质量的离子则被损失,离子利用率只有 0.1%~0.01%。因此,以提高离子利用率为目的的离子阱成为提高仪器灵敏度的一种有力工具。

目前国际上流行的离子阱为三维四极离子阱(Three Dimensional Quadrupole Ion Trap),早在 60 年代末,人们就开始了这方面的研究,至 80 年代中后期,三维四极离子阱已进入成熟期,并在 GC/MS 仪器中得到广泛的应用,属近年来质谱领域的一项重大发明,有取代常规质量扫描式质谱仪的趋势^[1]。我国目前已有一些使用。

三维四极离子阱由一个双曲面的圆环电极和两端带有小孔的两个盖帽组成。当射频电压施加于圆环电极时,离子阱的内部空腔形成射频电场,使某一质量范围的离子在电场中以一定的频率稳定地振荡;当射频电压的幅度均匀变化时,离子按质量顺序逐渐地变得不稳定,并顺序通过盖帽的小孔到达电子倍增检测器。其工作原理与四极杆质量分析器类似。三维四极离子阱既是离子存储装置,又是质量分析器,该类仪器的灵敏度明显高于常规仪器。但是它的离子存储范围和质量扫描范围有一定限度(通常为 10~650amu),其光

1993 年 12 月 3 日收

- 国家自然科学基金重点项目和国家教委优秀青年教师基金资助项目
- 通讯联系人

滑的双曲面和精密的射频振荡电源也难于加工制做。

飞行时间质谱仪具有接近 100% 的离子利用率, 它的瞬时检测性能和可测质量范围是其他质谱仪所无可比拟的。然而, 使用常压离子源(电感耦合等离子体源、辉光放电等)时, 则存在连续产生离子与脉冲引入离子之间的障碍, 通常, 离子利用率小于 20%^[2]。针对这一不利因素, 我们使用离子光学计算机软件 SIMION VERSION 4.0^[3]设计了一种新颖而简单的离子阱。该离子阱以脉冲方式工作, 适用于飞行时间质谱仪。它由中心开有圆孔的圆片(G1)、圆筒(G2)、栅网(G3)、细螺旋线(G4)组成(见图 1), 以上部件均为金属材料, 一般用不锈钢制做, 配套电器仅为直流电源和脉冲电源。

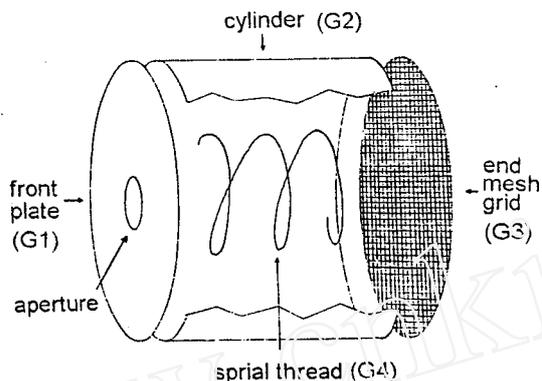


图 1 脉冲离子阱示意图

fig. 1 Diagram of pulsed ion trap

2 脉冲离子阱的原理

通常使用电离规测量高真空, 在圆筒型电离规中, 热阴极发射的电子由于受到栅极的吸引和圆筒的拒斥而在栅极附近不断地振荡, 直至被栅极捕获^[4]。脉冲离子阱的设计是基于上述原理, 使离子在一定的空间范围内振荡。

如图 2 所示, 脉冲离子阱工作周期依照 G3 的电位变化可分为离子存储期和离子引出期。

在离子存储期, 各电极的电位和腔体内的等电位线如图 3a 所示。由于 G4 的负电位和周围 G1、G2、G3 的正电位, 离子阱内形成了凹形电势场, 犹如一个积蓄所有质量范围的离子的“水库”(图 3b)。虽然 G1 的电位略高于离子的平均动能, 但由于离子阱内部的低电势等位线凸出于 G1 中心的小孔, 能将离子束聚集引入离子阱, 所聚集的离子束的直径大于 G1 开孔的直径(见图 3c)。离子进入离子阱后, 将在离子阱的腔体内前后左右振荡(图 3d), 类似于电子在电离规内的振荡, 但也有不同之处: 其一, 离子阱内由于有 G1 和 G3 的作用, 任一经过轴线的截面内电

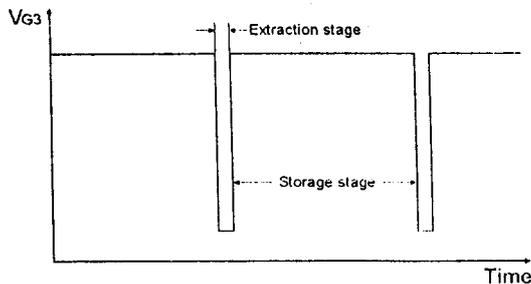


图 2 离子阱工作周期

fig. 2 Working cycle of ion trap

势, 任一经过轴线的截面内电

势分布呈“盆地”状,离子的振荡为立体振荡;而电离规内的电势分布呈“谷地”状,电子的振荡接近平面振荡;其二,电离规内热阴极发射的电子在往返振荡运动中不断地与气体分子碰撞,把能量传递给气体分子,使其电离,电子则最终被栅极捕获;在离子阱内,由于螺旋电极(G4)的圈数较少,丝的直径很小,离子与G4碰撞的机率很小,被捕获的可能性亦很小,但存储的离子过多时,离子与离子、离子与气体分子间的碰撞机率增大,电荷转移的影响不可忽视。

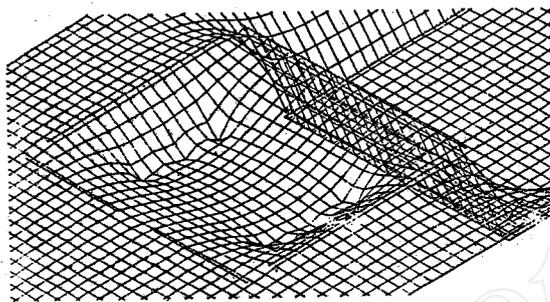
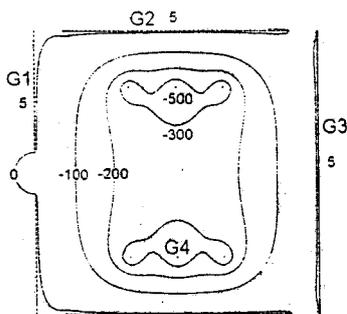


图 3a 每个电极的电位及储存期的电位分布(V)
fig. 3a Potential of each electrode and potential distribution in storage stage (unit: V)

图 3b 凹形电势场的三维示意图($V_{G4} = -500V$)
fig. 3b Three dimensional diagram of the potential "reservoir" ($V_{G4} = -500V$)

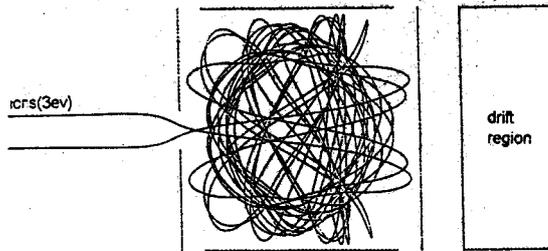
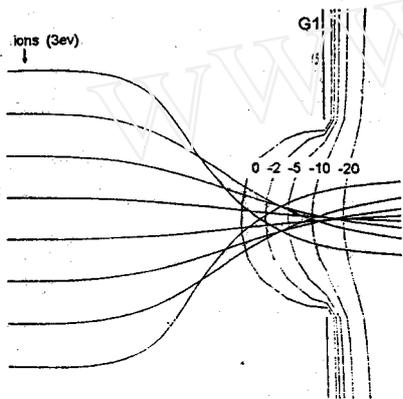


图 3c G1 圆孔处的电位分布和离子轨迹(V)
fig. 3c Potential distribution and ion trajectories at the aperture(unit: V)

图 3d 存储期的离子轨迹
fig. 3d Ion trajectories in storage stage

在离子引出期,G4 的直流电源关断,使 G4 成为浮电位体,不对引出期的离子轨迹产生影响,同时,由于负脉冲的到来,G3 的电位突然降低(图 4a),犹如“水库”的“闸门”突然大开(见图 4b 电势场立体模型),离子被引向并通过 G3,经 G3 与加速栅极之间的电势落差加速后进入无场漂移空间(图 4c)。

离子引出脉冲源是飞行时间质谱仪中最重要的电源。通常,引出脉冲的宽度为 $1 \sim 2 \mu s$,脉冲前沿越陡,则仪器的分辨本领越好。在离子引出期,G1 的电位可略微升高,以阻止离子在引出期进入离子阱,影响分辨本领;G2 保持电位不变,防止存储的离子扩散;由 G1、G2,特别是 G3 的电位所决定的电势梯度将影响离子的引出轨迹,由图 5 可以看出,

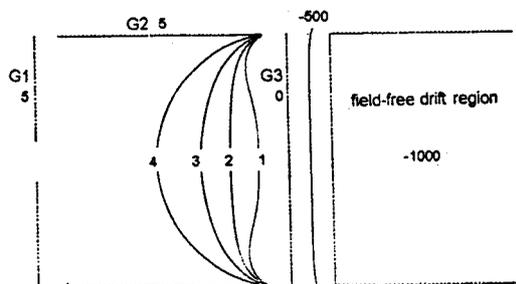


图 4a 引出期的电位分布

fig. 4a Potential distribution in extraction stage

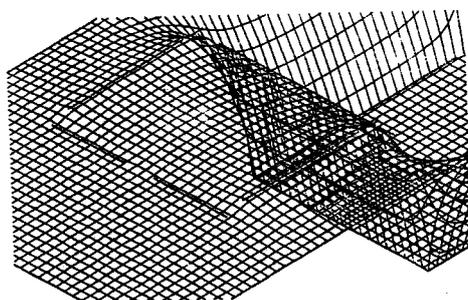


图 4b 电势场的三维示意(G4 浮动)

fig. 4b Three dimensional diagram of potential "fall" (G4 floating)

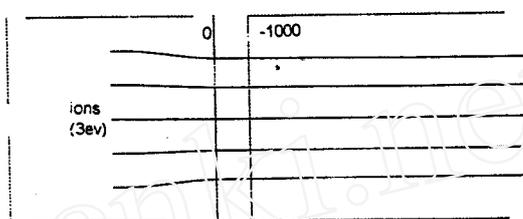
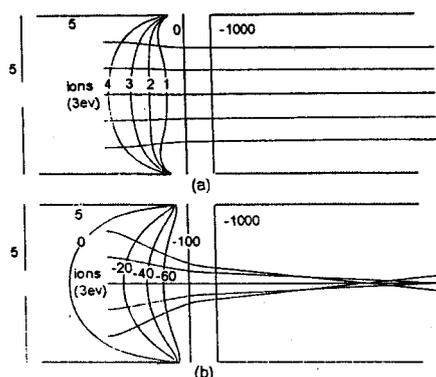


图 4c 引出期离子轨迹(V)

fig. 4c Ion trajectories in extraction stage (unit, V)

G3 的电位越低, 电场梯度越陡, 则离子的轨迹与光轴夹角较大; G3 反之, 夹角较小。

图 5 引出期 V_{G3} 对离子轨迹的影响fig. 5 Effect of V_{G3} on ion trajectories in extraction stage

(a) $V_{G3} = 0V$, (b) $V_{G3} = -10V$

为减小离子阱内离子的空间分散对分辨本领的影响, 需要综合计算 G1 与 G3 之间的距离、G3 负脉冲的高度、加速电压和离子飞行距离等因素, 使一阶空间聚焦点落在检测器处。G3 栅网应有较好的平面度和较高的透过率, 以防止离子束衍射而降低仪器的灵敏度。另可在飞行管内安装 Einzel 透镜和 XY 偏转板来控制离子束的角色散和离子束的方向。

3 能量过滤器

离子的能量分散不象空间分散那样容易补偿,是影响仪器分辨本领的主要因素。我们所设计的离子阱具有能量过滤功能,即只存储一定能量范围的离子,滤去该能量范围之外的离子。

如图6所示,在离子存储期,动能较大的离子直接穿过离子阱,进入无场漂移空间,无法存储在离子阱内;动能过小的离子受G1外围电场的拒斥而无法被G1开孔凸出的低电势吸入离子阱内;能量适中的离子则进入离子阱,并稳定地存储其中。被存储离子的能量范围取决于离子阱壁的电位和螺旋电极的电位,上限由离子阱壁的电位决定,下限由G1的电位、开孔大小及G4的电位决定。比较图6a和b,可以看出G4的电位越低,则存储离子的能量范围越大;当G4的电位为 -500V 时,能量范围介于 2.5eV 和 5.1eV 之间,当G4的电位降至 -1000V 时,下限扩至 1.7eV 。离子阱的能量过滤作用会使少量离子损失,略微降低仪器的灵敏度,但可以提高仪器的分辨本领。通常,离子的能量呈Gauss分布,调整各电极的电位,选择适当的离子存储能量范围,可减少样品离子损失。

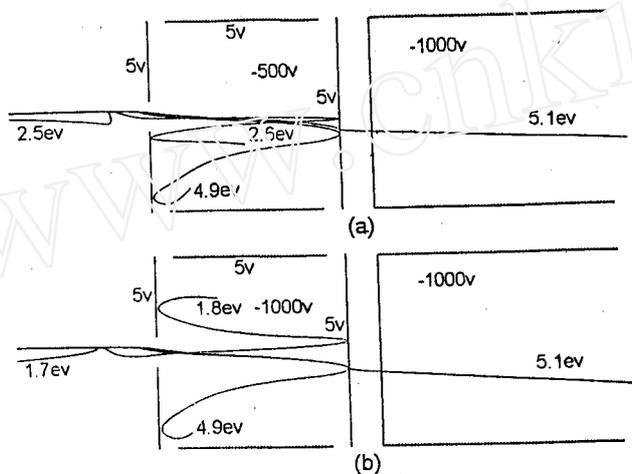


图6 离子阱的能量过滤功能

fig. 6 Energy filter function of ion trap

(a) $V_{c4} = -500\text{V}$, (b) $V_{c4} = -1000\text{V}$

4 结论

三维四极离子阱需要将样品以中性粒子的形式引入,在离子阱腔体内电离,才能保持和存储离子。Wollnik, Falk 及李刚强等研制的具有离子存储功能的脉冲离子源将离子源和离子阱合为一体,但只是二维存储,亦需将样品中性引入^[5-7]。可独立于离子源而存在,是本文脉冲离子阱的一个独特之处,这一特色使其能应用于任何类型离子源的飞行时间质谱仪中。

诚然,该离子阱还存在一些待解决的问题。阱内究竟能存储多少离子,要回答这个问题,需综合计算诸多影响因素,如各电极的电位(特别是G4的电位)、真空度、离子间的

相互排斥、碰撞和电荷转移、离子与 G4 的碰撞和附着、离子阱的尺寸等,超出了我们的计算能力;但从库仑定理可以推测,离子的存储量与 G4 及周围电极的电势落差成正比;离子阱的最佳尺寸目前尚无理论依据可循,在实际应用中,还要考虑离子源和飞行管的尺寸,以及真空中电极间打火放电等因素的影响。

本文的设计旨在研制一种廉价而实用的脉冲型离子阱,能以三维存储所有质量的离子,用于飞行时间质谱仪,提高仪器的灵敏度。从计算机软件的模拟结果来看,该离子阱的设计是可行的,除达到上述要求外,还能选择存储离子的能量范围,具有能量过滤功能。在实际应用中,应适当调整各电极的电位及尺寸,以适应各类离子源的不同要求。

参 考 文 献

- 1 Weber-Grabau M *et al.* Finnigan MAT Tech Report, 1990, 608:5.
- 2 Myers D P, Hieftje GM. 31th AEASE, 1992, NJ, USA.
- 3 Dahl DA, Delmore JE. EGG Info Report, 1988, Rev2.
- 4 《真空设计手册》,第一版,北京,国防工业出版社,1981.
- 5 Grix R, Gruner U, Li G *et al.* Int J Mass Spectr and Ion Proc, 1989, 93:323.
- 6 Falk H. 27th IUPAC CSI, C-3.3, 1922, Bergen, Norway.
- 7 Falk H. J of Anal Atomic Spectr, 1992, 7:255.
- 8 杨芃原,王小如,黄立本等.痕量分析,1990,6:28.

Designation of Pulsed Ion Trap

Hang Wei, Yang Pengyuan, ** Wang Xiaoru, Huang Benli

(Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Received 1992-12-03

Abstract

A novel ion trap has been design to be used in time-of-flight mass spectrometer. This ion trap works in pulsed mode and can store ions of wide mass range. Its ion accumulation is proportional to the potential at the center of the trap. The iontrap can store the ions with selectable kinetic energy range and act as an energy filter to improve mass resolving power. The ion trap can draw ions into its cavity and works independent of the ion source which will enlarge its applicatios. Comparde with the general three dimensional quadrupole ion trap, it is simple in both mechanic construction and electronic circuitry, and easy to be made in normal laboratories.

Key Words: ion trap, ion starage stage, ion extraction stage, energy filter, ion trajectory.