

**ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ ИНТЕРФЕЙС ТИПА “СЭНДВИЧ”
ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ПРОБЫ МЕТОДОМ
ЭРИАД (ЭЛЕКТРОСПРЕЙ С АТОМИЗАЦИЕЙ В ИСТОЧНИКЕ)**

© 2019 г. Н. С. Самсонова^{a,b,*}, Н. М. Блашенков^a, А. А. Дьяченко^b,
А. А. Семёнов^c, А. В. Лизунов^c, Н. Р. Галь^a

^a Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Россия, 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 28

^b Институт аналитического приборостроения РАН
Россия, 190103, Санкт-Петербург, Рижский просп. 26

^c Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. академика А.А. Бочвара

Россия, 123098, Москва, ул. Рогова, 5а

*e-mail: kolotna.88@mail.ru

Поступила в редакцию 25.02.2019 г.

После доработки 14.03.2019 г.

Принята к публикации 22.03.2019 г.

Разработана модель газодинамического интерфейса с высоковакуумной, вытягивающей ионы системой. Основная часть источника ионов – электроспрей с атомизацией в источнике ЭРИАД (экстракция ионов из раствора при атмосферном давлении). Это позволяет проводить измерения концентраций элементов, способных выступать в растворе катионами. Интерфейс построен по схеме Конторовица–Грея с легкой несоосностью входного и выходного отверстий. С газодинамической точки зрения он “длинный”, так как его длина в несколько раз превышает длину образующейся “бочки Маха”. Испытания показали, что схема интерфейса позволяет подавать между соплом и скиммером напряжение до 800 В, что обеспечивает атомизацию элементов не только первой, но и второй групп элементов периодической системы. Разработанная модель интерфейса может быть использована как прототип для модернизации масс-спектрометров с двойной фокусировкой с целью последующего использования их для элементных измерений.

DOI: 10.1134/S0032816219050252

В лабораторной практике часто приходится сталкиваться с задачами измерения элементного состава биологических, экологических или технологических проб, причем желательным иметь возможность измерить как главные компоненты, так и микропримеси [1–3]. Стандартные эмиссионно-оптические методы относительно плохо работают со сложными смесями, особенно с микропримесями. Кроме того, для современных эмиссионно-оптических спектрометров и масс-спектрометров с индуктивно связанной плазмой, помимо высокой цены, характерна высокая стоимость анализов. Это связано с необходимостью иметь особо чистый аргон и сверхчистые реактивы в значительных количествах, а также чистые помещения для подготовки проб: все загрязнения участвуют в образовании экзотических ионов, которые возникают в плазме разряда и интерферируют в спектре с ионами или оптическими линиями элементов.

Альтернативой индуктивно связанной плазме является предложенный нами метод масс-спектрометрии ЭРИАД (экстракция ионов из растворов при атмосферном давлении) – электрораспыление с управляемой фрагментацией и атомизацией в источнике [3]. Применение электрораспыления к задачам масс-спектрометрии было впервые предложено в институте аналитического приборостроения АН СССР в Ленинграде [4]. Этот метод, известный как электроспрей (ESI), позволяет получать ионы нелетучих соединений, в том числе биомолекул [5], и широко используется в современной биохимии, фармакологии и медицине.

Метод ЭРИАД отличается от традиционного электроспрея тем, что дает возможность проводить фрагментацию и атомизацию получающихся ионов непосредственно в источнике, конкретно в его газодинамическом интерфейсе. Он позволяет получать чистые, практически свободные от интерференций масс-спектры всех элементов,

способных выступать как катионы, т.е. анализировать более 76 элементов Периодической системы. Поскольку ионы образуются в “мягких условиях”, получаемый масс-спектр практически свободен от молекулярных интерференций. Более того, простым изменением величины фрагментирующего напряжения можно перестраивать масс-спектр от молекулярного до элементного [6, 7].

Хотя источник ионов ЭРИАД может прекрасно работать с любым масс-спектрометром, обладающим фокусировкой по энергии, масс-спектрометры с получением ионов методом ЭРИАД промышленностью сегодня не выпускаются. В связи с этим нами была разработана и запущена экспериментальная установка с интерфейсом ЭРИАД типа “сэндвич”, предназначенная для проведения элементного анализа. Ключевой частью источника ионов ЭРИАД является газодинамический интерфейс, который должен быть установлен вне высоковакуумной части масс-спектрометра таким образом, чтобы выходное отверстие скиммера интерфейса было местом рождения ионов в вакуумной части масс-спектрометра. Настоящая работа посвящена описанию конструкции и работы созданного устройства.

ГАЗОДИНАМИЧЕСКИЙ ИНТЕРФЕЙС

Газодинамический интерфейс выполняет две основные задачи. Во-первых, он обеспечивает транспорт ионов от места их возникновения при атмосферном давлении через зону промежуточного давления в область высокого вакуума. Для создания вакуума в интервале 200–1000 Па (1.5–8 Торр) обычно используют форвакуумный насос. Вторая задача – фрагментация и атомизация возникающих при электрораспылении ионов за счет движения ионного пучка через остаточный газ в продольном электрическом поле, которое возникает при приложении напряжения между соплом и скиммером.

В качестве газодинамической схемы интерфейса была выбрана “длинная” схема типа Контровица–Грея [8], в которой входное (сопло) и выходное (скиммер) отверстия расположены почти соосно, причем расстояние между ними много больше, чем длина образующейся “бочки Маха”. Ионы поступают из области атмосферного давления вместе с газом, и их распределение в пространстве координат и скоростей в первом приближении соответствует таковому для газаносителя, по крайней мере, в бесполовом режиме.

Газ, который поступает в интерфейс через сопло, за счет большой разности давлений разгоняется до сверхзвуковых скоростей и формирует характерную пространственную структуру – так называемую “бочку Маха”. Длина “бочки Маха” L_M описывается эмпирической формулой [9]:

$$L_M = 0.66d(P_0/P_1)^{1/2}, \quad (1)$$

где d , мм – диаметр входного отверстия в газодинамический интерфейс; P_0 , Па – атмосферное давление газа; P_1 , Па – давление газа в газодинамическом интерфейсе.

Формула (1) выведена в предположении, что струя расширяется в неограниченное пространство. Если расстояние между соплом и скиммером интерфейса много больше L_M , то после “бочки” формируется автоматическая струя, которая постепенно теряет скорость и затухает за счет вовлечения в движение газа с периферии. Форма этой струи, а для практических оценок удобнее использовать угол ее расхождения, зависит от статического давления в интерфейсе. На рис. 1 представлены эпюры распределения скоростей газа при различных давлениях в интерфейсе. Эпюры получены решением осесимметричного уравнения Навье–Стокса с использованием программы Fluent. Детали расчета были ранее описаны в [10]. Расчеты показывают, что, управляя давлением в интерфейсе, можно находить режим максимальной чувствительности прибора.

Наложение электрического поля на представленную газодинамическую картину заметно изменяет распределение ионов в пространстве. Скорость иона в газе \mathbf{V} в присутствии электрического поля может быть описана формулой Таунсенда:

$$\mathbf{V} = \mathbf{V}_g + K\mathbf{E}, \quad (2)$$

где \mathbf{V}_g – вектор скорости газового потока; K – подвижность ионов при данном статическом давлении; \mathbf{E} – вектор напряженности электрического поля. Формула (2) перестает быть справедливой при наличии резких градиентов поля или скорости газа, но в области автоматической струи работает, по-видимому, вполне удовлетворительно.

Задача корректной численной симуляции поведения как “газовой”, так и “электрической” составляющей достаточно сложна и до сих пор не решена. Поэтому приходится ограничиваться оценками. Оценим оба члена в формуле (2). Скорость газа в автоматической струе при давлении 500 Па лежит в интервале 250–50 м/с и возрастает до 300–350 м/с при 200 Па. Максимальная величина электрического поля ограничена возможностью возникновения газового пробоя. Экспериментально показано, что в области давлений, характерных для данного интерфейса, между соплом и скиммером, которые расположены на расстоянии ≥ 20 мм друг от друга, можно приложить напряжение до 1000 В. При этом напряженность поля составит $\sim 5 \cdot 10^4$ В/м. Поскольку подвижность иона обратно пропорциональна давлению в интерфейсе и составляет при этих давлениях $\sim (3-6) \cdot 10^{-2}$ м²/(В·с), а “электрическая” часть скорости иона равна

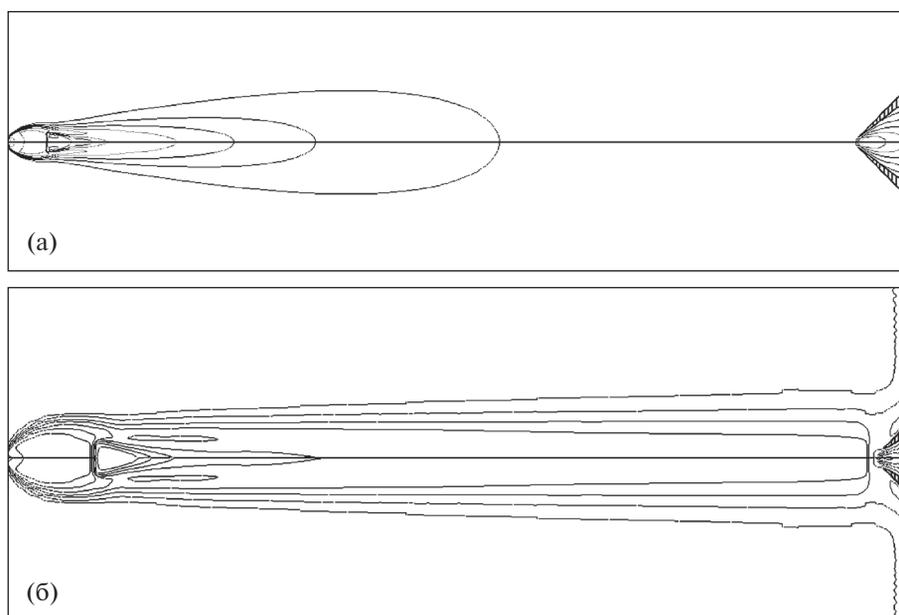


Рис. 1. Эпюры распределения изолиний скоростей газа в области сопло–скиммер (интерфейс) при различных давлениях: а – 1000 Па, б – 200 Па.

600–1000 м/с, электрическая составляющая скорости может в несколько раз превышать газовую.

Электрическое поле выполняет две функции: во-первых, фокусирует ионы в область оси скиммера, что увеличивает сигнал масс-спектрометра, и, во-вторых, вызывает атомизацию ионов, трансформируя масс-спектр. Именно поэтому невозможно раз и навсегда выбрать оптимальный режим работы интерфейса и желателен предоставить пользователю возможность его настройки для обеспечения максимальной чувствительности.

КОНСТРУКЦИЯ ИНТЕРФЕЙСА

Одной из сложных проблем, возникающих при установке газодинамического интерфейса в масс-спектрометр, является необходимость подачи на скиммер высокого ускоряющего напряжения. Поскольку скиммер расположен в области форвакуумного давления, конструкция интерфейса должна обеспечивать условия, не допускающие зажигания разряда между скиммером и стенками вакуумной камеры, что является достаточно сложной задачей.

Конструктивно интерфейс типа “сэндвич” представляет собой вакуумный промежуток, ограниченный двумя плоскими стенками прямоугольной формы размером 120 × 70 мм: металлической, из нержавеющей стали – со стороны скиммера и диэлектрической (полиэтилентерефталат, толщиной 10 мм) – со стороны сопла, изготовленного из нержавеющей стали (рис. 2). Стенки расположены на расстоянии 6 мм друг от друга и разделены фторкаучуковой прокладкой. Конусный скиммер

с углом конуса 45° и отверстием Ø100 мкм на конце впаян в стенку серебряным припоем. Стенка скиммера, отделяющая форвакуумную область от высоковакуумной, уплотнена фторкаучуковой прокладкой ДУ-25.

Сопло, установленное на изолирующую стенку интерфейса, представляет собой металлический круг диаметром 50 мм и толщиной 2.5 мм с центральным отверстием диаметром 0.3 мм, уплотненный тонкой силиконовой прокладкой. Сторона диэлектрической стенки интерфейса, обращенная к скиммеру, покрыта аквадагом, электрически соединенным с соплом. Ось отверстия сопла не совпадает с осью скиммера, чтобы исключить возможность прямого попадания крупных капель в скиммер.

Область интерфейса откачивается форвакуумным насосом производительностью 250 л/мин через патрубок диаметром 25 мм, соединенный с насосом гибким шлангом через защитный электромагнитный клапан. Второй аналогичный клапан, установленный перед входом в насос, служит для настройки давления в интерфейсе. Давление измеряют непосредственно перед этим клапаном.

С газодинамической точки зрения описываемый интерфейс при давлениях ниже 200 Па переходит от режима газодинамически “длинного”, т.е. такого, в котором расстояние между соплом и скиммером много больше длины “бочки Маха”, к промежуточному режиму. Действительно, при давлении 1000 Па длина “бочки Маха”, вычисленная по формуле (1), составляет 1.3 мм, что при общей длине интерфейса 6 мм заведомо обеспе-

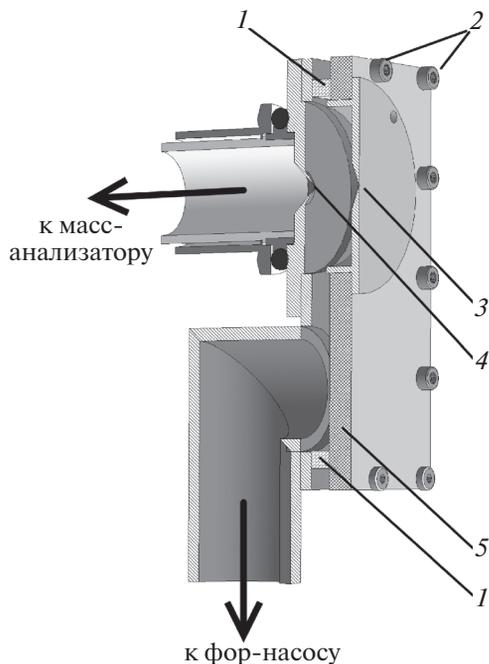


Рис. 2. Схема газодинамического интерфейса, продольный разрез по средней линии. 1 – уплотняющая прокладка; 2 – элементы крепления; 3 – сопло; 4 – скиммер; 5 – диэлектрическая пластина крепления сопла.

чивает формирование автомодельной струи. Однако при давлении 200 Па длина “бочки Маха” составит 3.1 мм, что уже не позволит сформироваться автомодельной струе. В этом случае возможно появление газодинамических неустойчивостей, которые заведомо возникнут при дальнейшем снижении давления в интерфейсе.

Интерфейсы типа “сэндвич” были известны и ранее, например, они используются в распространенных масс-спектрометрах Shimadzu LC 2020. Предлагаемая нами конструкция отличается простотой, она ориентирована на современные технологии обработки металлов и диэлектрических материалов при невысоких требованиях к точности изготовления. Конструкция может быть воссоздана в любой лаборатории и при этом показывать хорошие газодинамические и масс-спектрометрические характеристики и устойчивость при работе с агрессивными средами.

ИОННО-ОПТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ ИСТОЧНИКА

Ионы, выходящие из скиммера в высокий вакуум, должны быть сформированы в пучок, пригодный для масс-анализа, и направлены на вход масс-анализатора. Для этого использовалась линзовая транспортирующая система, при разработ-

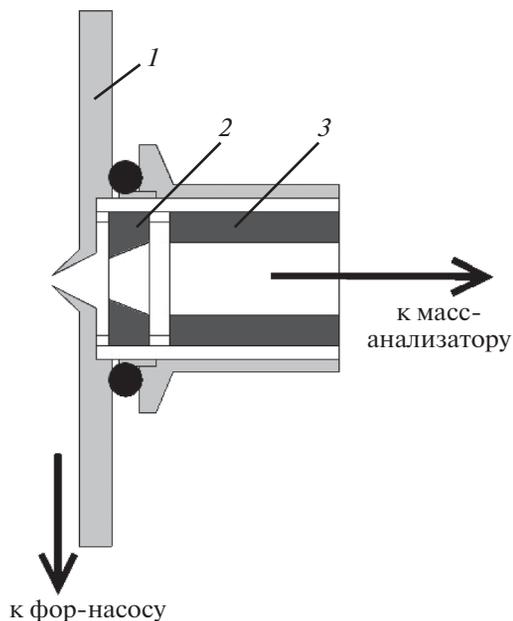


Рис. 3. Расположение электродов входной области источника ионов. 1 – скиммер; 2 – управляющий электрод; 3 – ускоряющий электрод.

ке которой учитывались два основных требования:

- 1) использование, по возможности, более низкого напряжения для вытягивания ионов из скиммера;
- 2) “ахроматичность”, т.е. минимальная зависимость режима фокусировки от начальной энергии ионов после скиммера.

В полной мере эти требования выполнить не удастся, во всяком случае, авторам такие работы не известны. Реализованная ионно-оптическая схема источника ионов представлена на рис. 3. Разность потенциалов между первым электродом и скиммером не превышает 40 В. Поскольку область ускорения ионов достаточно хорошо прокачивается высоковакуумным насосом, вероятность возникновения разряда в оптике источника низка. Ионно-оптическая система достаточно хорошо фокусирует ионы с начальным разбросом по энергии вплоть до 10 В, обеспечивая угол расходимости пучка ионов на выходе из выходной щели источника не более 2° , что делает пучок устойчивым по отношению к вариациям фокусирующего напряжения, наводкам и т.д. [11].

ТЕСТИРОВАНИЕ РАЗРАБОТАННОГО ИНТЕРФЕЙСА

На рис. 4 представлена фотография установки для измерения концентраций легких элементов методом масс-спектрометрии ЭРИАД. Тестирование установки проводилось с использованием

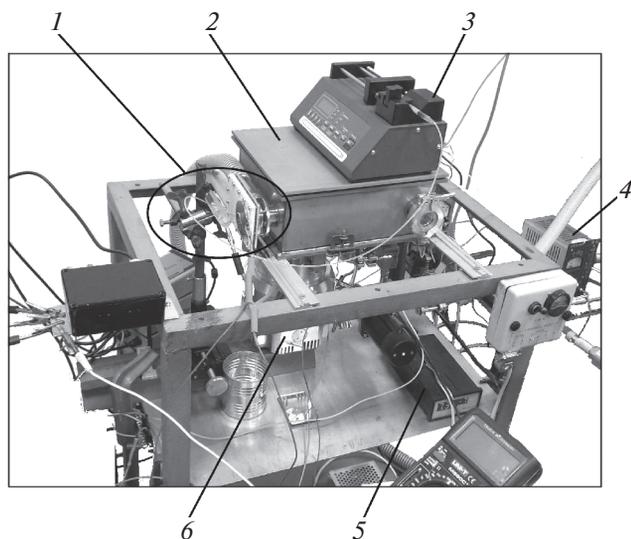


Рис. 4. Установка для измерения концентраций легких элементов методом масс-спектрометрии ЭРИАД. 1 – область ЭРИАД и газодинамический интерфейс; 2 – камера масс-анализатора и приемника ионов; 3 – шприцевой насос; 4 – блок контроля форвакуума в интерфейсе; 5 – блок контроля высокого вакуума масс-анализатора; 6 – высоковакуумный турбомолекулярный насос.

модельных водных растворов, содержащих литий, бериллий, натрий и магний в виде хлоридов. Хлорид бериллия был приготовлен растворением навески металлического бериллия в соляной кислоте. Все пробы растворялись в бидистиллированной воде и разбавлялись водой до концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ М, после чего разбавлялись метанолом или ацетонитрилом в соотношении 2 : 8. Полученные пробы помещались в одноразовые шприцы объемом 1 мл, которые устанавливались на шприцевой насос и распылялись в электрическом поле. Напряжение распыления составляло 2800–3200 В, ток распыления – 50–100 нА, расход пробы – 2 мкл/ мин.

После настройки оптики источника масс-спектрометр обеспечивал регистрацию пиков атомарных ионов всех элементов первой и второй групп, хотя атомизирующие напряжения ΔU для элементов этих групп существенно различны. Так, ионы лития и натрия можно наблюдать при значениях ΔU , начиная со 100 В. Это соответствует данным, полученным ранее на интерфейсах другого типа [12].

Однако для магния и, особенно, бериллия ситуация иная: атомарные ионы появляются только при достаточно высоких значениях атомизирующего потенциала: $\Delta U \sim 600$ В для Mg и $\Delta U \sim 400$ В для Be. По-видимому, эти элементы изначально дают крепко связанные молекулярные ионы, не представленные в спектре, поскольку лежат за пределами диапазона масс прибора.

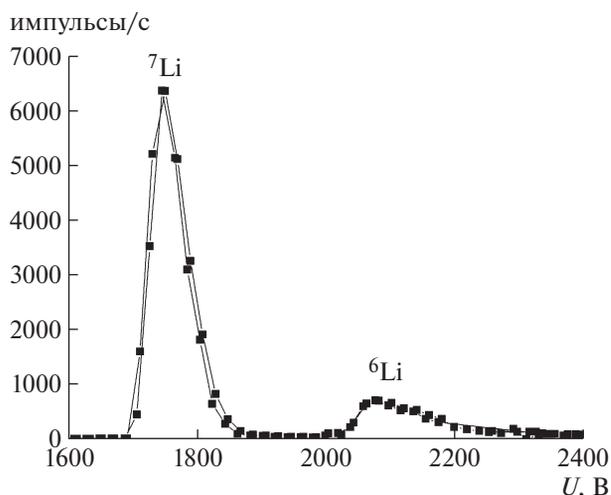


Рис. 5. Масс-спектр хлорида лития с хорошо разделенными изотопами лития.

На рис. 5 представлен масс-спектр хлорида лития, снятый при значениях фрагментирующего напряжения, достаточных для получения атомарных ионов изотопов лития. Видно, что относительные эффективности ионизации, сбора и регистрации ионов близки.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗРАБОТАННОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ МОДЕРНИЗАЦИИ СЕРИЙНЫХ МАСС-СПЕКТРОМЕТРОВ

Новый интерфейс “сэндвич” несложен и недорог в изготовлении и позволяет достаточно просто переоборудовать имеющиеся во многих лабораториях работоспособные статические масс-спектрометры с двойной фокусировкой в элементные масс-спектрометры ЭРИАД. Стоимость такой модернизации несравнима с покупкой нового прибора, а аналитические параметры получившейся установки не только сравнимы, но во многом превышают параметры, а особенно аналитические возможности методов ICP OS и ICP MS элементного анализа сложных смесей или биологических проб [13–15].

При переоборудовании прибора с электронной ионизацией в прибор с элементным ЭРИАД интерфейс необходимо установить так, чтобы скиммер геометрически заместил камеру ионизации источника ионов с электронным ударом. Ионная оптика источника ионов может быть полностью сохранена или же, для увеличения чувствительности, модернизирована.

Нами была проведена модернизация статического масс-спектрометра с двойной фокусировкой МСД-650 путем установки в него источника ионов ЭРИАД. Газодинамический интерфейс,

аналогичный описанному выше, устанавливался на фторкаучуковую прокладку с изолирующим центрирующим кольцом из полиэфирэфиркетона, выполнявшим одновременно функции держателя входной части ионной оптики. В экспериментах с литием и магнием было показано, что качественно работа интерфейса соответствует работе описанной выше экспериментальной установки.

КРАТКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Разработан, изготовлен и протестирован газодинамический интерфейс в комплекте с ионной оптикой (основная часть источника ионов ЭРИАД) для определения элементного состава проб с высокой чувствительностью за счет атомизации ионов, которые образуются при электрораспылении непосредственно в газодинамическом интерфейсе. Интерфейс испытан в комплекте с экспериментальным лабораторным статическим масс-спектрометром с двойной фокусировкой по схеме Маттауха–Герцога, предназначенным для определения концентраций легких элементов (Li, Be, Na, Mg). Установка продемонстрировала высокую чувствительность и потенциальную пригодность для проведения как элементных, так и изотопных измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Programme On Chemical Safety. "Beryllium: environmental health criteria 106". NY.: World Health Organization, 1990. Retrieved 10 April 2011.
2. Силина Г.Ф., Зарембо Ю.И., Бертина Л.Э. Бериллий, химическая технология и металлургия, М.: Металлургия, 1960.
3. Александров М.Л., Веренчиков А.Н., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Шкуров В.А. // Научное приборостроение. 1991. Т. 1. № 2. С. 2.
4. Александров М.Л., Галль Л.Н., Краснов Н.В., Николаев В.И., Павленко В.А., Шкуров В.А. // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 2. С. 379.
5. Yamashita M., Fenn J.B. // J. Chem. Phys. 1984. V. 88. № 20. P. 4451.
6. Галль Л.Н., Баженов А.Н., Шкуров В.А., Бабаин В.А., Галль Н.Р. // Масс-спектрометрия. 2007. Т. 4. № 1. С. 11.
7. Баженов А.Н., Булович С.В., Галль Л.Н., Крестина А.В., Лапушкин М.Н., Галль Н.Р. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 33. Вып. 7. С. 45.
8. Kebarle P., Verkerk U.H. // Mass-spectrometry review. 2009. V. 28. P. 898.
9. Александров М.Л., Куснер Ю.С. Газодинамические молекулярные, ионные и кластеризованные пучки. Л.: Наука, 1989.
10. Булович С.В., Баженов А.Н., Галль Н.Р. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. Вып. 10. С. 28.
11. Бердников А.С., Галль Н.Р. // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 2. С. 93.
12. Masukevich S.V., Sachenko V.D., Fomina N.S., Gall L.N., Gall N.R. // Proc. of Int. Mass-spectrometry Conf. on Petrochemistry and Environmental. Petromass-2014. Georgia, Tbilisi, 1–4 Sept. 2014. P. 56.
13. Inductively coupled plasma mass spectrometry / Ed. A. Montaser. London: Wiley VCH Inc., 1998.
14. Tolmachev A.V., Chernushevich I.V., Dodonov A.F., Standing K.G. // Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res. B. 1997. V. 123. P. 112.
15. Raznikov V.V., Kozlovsky V.I., Dodonov A.F., Raznikova M.O. // Rapid Communications of Mass Spectrometry. 1999. V. 13. P. 370.