

一种新型二次离子质谱的一次离子源及其离子光学系统

徐福兴 王亮 罗婵 丁传凡*

(复旦大学化学系激光化学研究所, 上海 200433)

摘要 本研究设计了一种新型用于二次离子质谱的一次离子源及其离子光学系统。通过此一次离子源, 大气压下产生的一次离子可以被加速、聚焦并传输到位于真空条件下的样品表面并电离样品得到可供质谱仪分析的二次离子。通过理论模拟结合实验系统研究了此一次离子源的主要组成部分——离子光学系统的原理、结构和性能。以电喷雾电离源为例, 成功地将大气压下产生的溶菌酶离子加速、聚焦并传输到位于 1×10^{-9} Torr 真空下的样品表面。实验结果表明: 此一次离子源可有效拓展二次离子质谱中一次离子的种类和范围。

关键词 二次离子质谱; 一次离子源; 电喷雾电离; 离子光学系统

1 引言

二次离子质谱 (Secondary ion mass spectrometry, SIMS) 是目前灵敏度最高的表面化学分析的手段之一。它具有 10^{-9} 量级的灵敏度, 能分析几乎所有的导体、半导体和绝缘体材料, 甚至还可以检测不易挥发的有机分子等^[1~3]。通常, 二次离子质谱工作在真空条件下, 使用高能量经过聚焦的一次离子束轰击样品表面, 使表面的分子发生溅射。电离等过程得到二次离子; 产生的二次离子随后进入质量分析器进行质荷比和结构的测定。一次离子的组成、结构、分子量、电荷、动能及离子束斑的大小等性质对产生的二次离子的种类和数量都有至关重要的影响^[4, 5]。

近 30 年来, 半导体工业和材料科学的需求促进了 SIMS 相关的技术发展尤为迅速^[6]。在二次离子质谱分析中, 通常需要根据样品种类选择不同种类的能量离子作为一次离子源。目前常用的一次离子源主要有以下几种: (1) 气体等离子体离子源 (DUO), 它们可以产生气体离子 O_2^+ , O^- , Ar^+ 和 Xe^+ 等^[7]; (2) 金属表面直接加热电离源, 可产生如 Cs^+ , Rb^+ ; (3) 液态金属离子源, 可产生如 Ga^+ , In^+ ^[8]; (4) 多原子离子源, 如 ReO_4^- , SF_5^+ , C_{60}^+ 等^[9~11]。现有一次离子源基本上都需要在真空条件下产生一次离子, 并且一次离子所带电荷数量一般也是单电荷。近年来, 大气压电离源的研究和应用取得了长足进步^[12]。利用大气压电离源, 不仅可以使生物分子电离, 同时离子也有可能携带多个电荷。与单电荷离子相比, 加速到同样的动能, 多电荷离子所需加速电压要小得多。因此, 将大气压电离源应用到二次离子质谱中, 不仅可以拓展一次离子的种类, 也将有利于获得较高动能的一次离子或者降低加速电压。此外, 一次离子的使用对于深入研究二次离子的电离机制无疑将有重要帮助。

本研究将在具有代表性的大气压电离源——电喷雾电离源的基础上, 设计与构建一套新型的二次离子质谱的一次离子源, 系统研究了此一次离子源的核心部件——离子光学系统的工作原理、结构和性能, 通过理论模拟和实验探讨了离子光学系统的各种参数对于离子加速、聚焦和传输等重要过程的影响, 并应用于电离位于真空条件下的样品。

2 仪器原理和理论模拟

仪器由三级差分抽气真空系统、大气压离子入口、四极杆离子导引、离子加速和聚焦系统组成。在大气环境下产生的一次离子通过大气压离子入口进入前级真空, 被放置在前级真空腔内的四极杆离子导引束缚并传输到后级真空, 进入离子加速和聚焦系统被加速到所需的动能并进一步轰击放置在后级

2010-04-28 收稿; 2010-05-24 接受

本文系国家科技支撑计划 (No. 2006BAK03A21) 项目资助

* E-mail: cfding@fudan.edu.cn

真空腔内的样品产生二次离子。

四极杆离子导引利用的是射频电压产生的四极交变电场对于离子横向运动的束缚作用对离子沿导引杆方向(即纵向)进行传导。这一技术非常成熟,其工作原理参照文献[13~15],此处不再赘述。而离子加速和聚焦系统使用的是静电场,其细节将在下文中进一步讨论。

在此讨论一下多电荷离子作为一次离子的优点,离子的动能 E ,与离子加速电压 V 满足以下关系:

$$E = neV(n=1) \quad (1)$$

n 为离子所带电荷,显然,提高离子的荷电量将有助于获得较大的动能或者降低对加速电压的要求^[16, 17]。本实验采用的电喷雾电离可产生多电荷离子。使用电喷雾电离生物大分子,如多肽离子,蛋白质分子, DNA 片断等,产生的离子普遍可以携带几个或几十个电荷。当使用这类离子作为二次离子质谱的一次离子时,带多个电荷和质量数很大(可达到数千甚至数万)有两个明显特点。例如,根据(1)式,当一次离子带 50 个电荷时,当离子加速电压为 10 kV 时,则离子获得的动能高达 500 keV,显著优于传统的单电荷一次离子源。此外,对于带 50 个电荷的一次离子,若需获得 10 keV 的能量,则所需的离子加速电压只需 200 V。因此,相比于传统的单电荷一次离子,利用电喷雾电离离子源产生的多电荷、大质量的离子作为二次离子质谱的一次离子,可以显著降低离子光学系统中对离子加速电压的要求,或者可以获得很高动能的一次离子束。

目前已发展成熟的离子源技术,例如电喷雾电离源(Electrospray Ionization, ESI)、基质辅助激光解吸附电离源(Matrix assisted laser desorption ionization, MALDI)等方法均可以实现得到带多电荷的较大分子化合物的离子^[14]。它们都有可能作为二次离子质谱的一次离子源使用。

一次离子聚焦系统如图 1 所示。并对图 1 的离子光学系统进行了理论模拟。模拟软件为 Simion 8.0,计算精度为每一个单位格点 0.05 mm。所采用的碰撞冷却模型为硬球碰撞模型。

离子在离子光学系统中运动的轨迹如图 1 所示。离子从四极杆导引 Q 中出射,经加速透镜 L1~L6 和聚焦透镜 L7 和 L8,最终到达样品靶。离子的 x 和 y 方向初始动能为 0.75 eV, x 和 y 方向初始动能分布为 ± 0.0015 eV。通过调整各个电极上所加的电压,可以使离子到达样品靶表面的束斑大小优化至 $d_{2.98} \mu\text{m}$ 。离子束斑大小随 L7, L8 上电压的变化如图 2 所示。电极 L7 和 L8 对离子束斑的大小起决定性作用。通过比较可以看出, L8 上的电压影响更为明显。

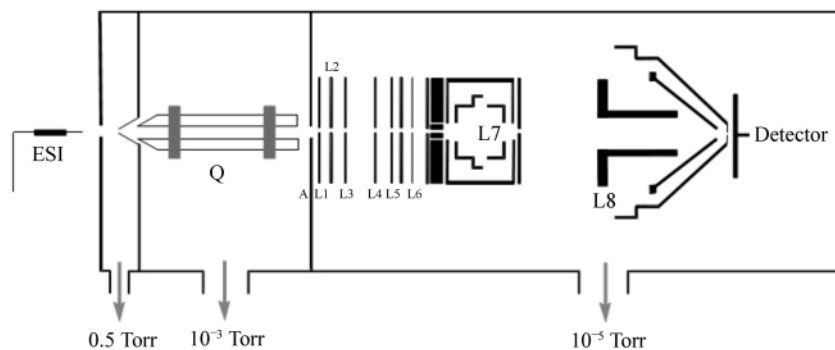


图 1 一次离子聚焦系统

Fig.1 Primary ions focusing system

Q: 四极导引杆(Quadruple); A~L6: 加速透镜(Accelerating lens); L7, L8: 聚焦透镜(Focusing lens)。

图 3 所示为离子束斑大小和离子质荷比之间的关系。从图中可以明显看出,质荷比越小,最优束斑大小也越小。对于大部分质荷比小于 1000 的离子,最优束斑的直径都达到 $3 \mu\text{m}$ 以下。这从理论上证明该光学系统的设计是切实可行的。

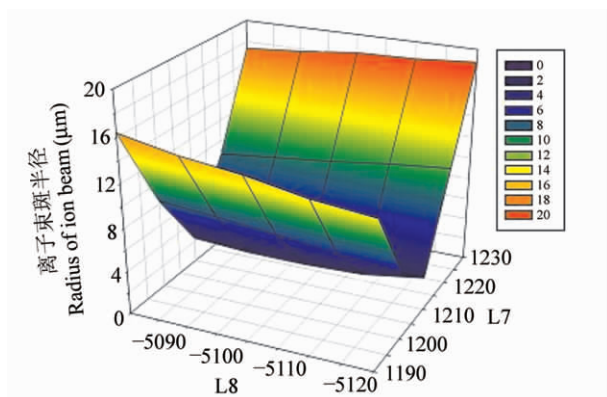


图 2 离子束斑大小和 L7, L8 上所加电压的关系

Fig. 2 Relation diagram between ion beam spot size and voltages on L7, L8

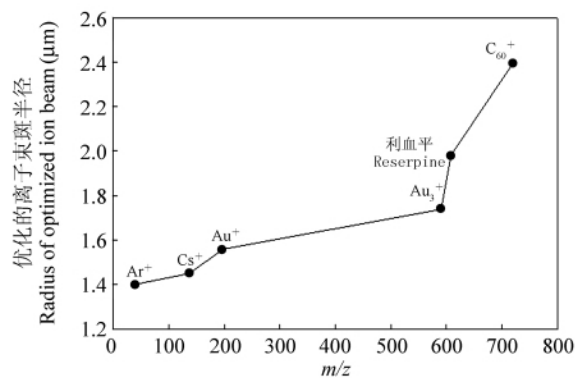


图 3 离子束斑大小和离子质荷比的关系

Fig. 3 Relation diagram between ion beam spot size and the m/z of ions

3 仪器的结构设计

3.1 离子光学系统

电喷雾电离离子源结构简单,运行成本低,能够在大气压下产生各种类分子的多电荷离子^[18]。但由于二次离子质谱的样品分析是在高真空条件下完成的,因此,需要开发出一套能够将离子从大气中引入高真空,并可以对离子束进行加速,聚焦的离子光学系统。依据前述的模拟结果,设计并加工一套离子光学系统。它的工作过程是,由工作在大气压条件下的 ESI 离子源产生的带多个电荷的气相离子,首先由四级杆离子导引进行离子传输和初步聚焦,并进入处于较高真空度下的离子光学系统。

离子光学系统由两个部分组成:离子加速透镜和离子聚焦透镜。它们将分别对经四级杆离子导引传输和初步聚焦的一次离子束进行离子加速和离子聚焦。为了实现离子动能的调节和有效聚焦,离子加速透镜和离子聚焦透镜的工作电压是可以独立调节。离子加速透镜组由 6 片加速透镜电极组成,电极间的距离 1~3 mm 不等。离子聚焦透镜分为主聚焦透镜组和物镜组两个部分,为二体式双物镜离子聚焦透镜系统。加速透镜后的是一组三个平面电极构成的离子透镜,以实现离子束的粗聚焦;其后是另一组由三个圆筒形电极组成的离子透镜,对离子束进一步聚焦。在离子聚焦透镜之间安装小孔光阑,以便对离子束的大小进行限制。

3.2 真空系统

真空系统如图 1 所示,采用电喷雾电离源(ESI)产生大气压下的一次离子,其中真空系统为三级差分抽气的不锈钢真空系统,第一级差分真空腔使用机械泵进行抽气(抽速为 480 L/min),真空度可达 0.5 Torr,第二级和第三级真空腔均由 FF160/620C 分子泵(北京中科科仪技术有限发展责任公司,抽速为 600 L/s)与机械泵配合抽气。其中第二级真空腔可达到的真空度为 1×10^{-3} Torr,第三级真空腔可达到的真空度为 1×10^{-5} Torr。

实验过程中首先通过 ESI 离子源产生大气压下的一次离子,一次离子通过进样小孔(直径为 0.2 mm)进入第一级真空腔,然后通过锥孔(直径为 0.12 mm)进入第二级真空腔。由第二级真空腔内的四级离子导引杆实现离子选择。将选择的离子传输到位于第三级真空腔内的离子光学系统中,实现离子的加速和聚焦。在离子光学聚焦系统的出口处,放置一个电子倍增器用于放大离子电流。电子倍增器的放大倍率约 1×10^5 ,放大后的电流通过一个皮安计进行检测。在实际应用中,电子倍增器被样品靶所取代。

4 结果与讨论

4.1 四级杆系统对离子传输效率的影响

电喷雾电离源的样品采用的是溶菌酶,样品浓度为 1×10^{-5} mol/L,样品进样流速 0.1 mL/h,电喷

雾电压为 4200 V, 离子进样小孔和锥孔上的直流电压值分别为 20 V 和 0 V。在四级杆上加载频率为 1 MHz, 幅度为 150 V(峰峰值)的正弦波射频电压信号。研究了四级杆上的直流偏置电压对离子传输效率的影响, 实验结果如图 4 中所示。当施加的直流偏置电压约为 -60 V 时, 四级杆具有最优的离子传输效率。

4.2 离子透镜组对离子传输效率的影响

实验过程中, 分别调节离子光学系统各个电极上的电压值并观察其对离子束流的影响。其中, 以透镜 A 和加速透镜 L3 上施加的电压对离子电流的影响最为显著, 结果如图 5 所示。从图 5a 中可以看出, 调节透镜 A 上的电压, 当电压值大于 -58 V 或小于 -340 V 时, 通过离子光学系统后的离子电流为零; 而当电压值为 -68 V 时, 通过离子光学系统后的离子电流最大, 可达到 55 pA。从图 5b 中可以看出, 调节透镜 L3 上的电压, 当电压值大于 -128 V 或小于 -3450 V 时, 通过离子光学系统后的离子电流为零; 而当电压值为 -230 V 时, 通过离子光学系统后的离子电流最大, 可达 78 pA。

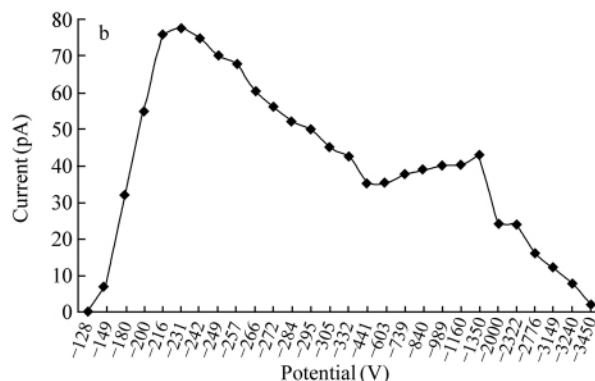
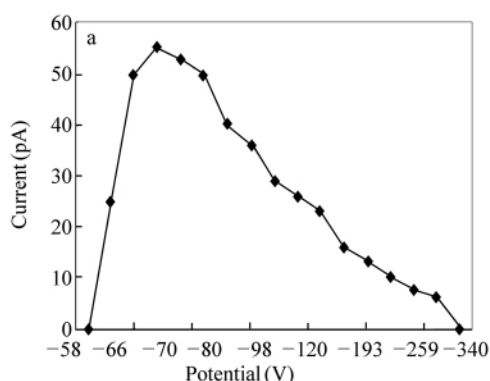


图 5 聚焦透镜 A 电压(a)和加速透镜 L3 电压(b)对离子束流的影响

Fig. 5 Influence of condenser A voltage(a) and accelerator lens voltage (b) on ion beam current

经过优化, 离子光学系统各个电极上实际施加电压值如图 6 所示。同时将实验值与理论模拟值比较如图 6。通过对比可以发现, 实际最优值与理论最优值相差无几, 这充分说明了离子光学模拟对于离子光学系统的设计具有重要的指导价值。实验还发现, 当离子进入到光学系统后, 大部分离子会在加速透镜区域损失, 而在聚焦透镜和物镜区域离子的损耗很少。最终获得经过电子倍增器放大的离子电流接近 100 pA, 即实际离子电流约 1 fA。理论模拟得到的离子光斑半径小于 3 μm , 即离子电流密度接近 10 nA/cm^2 。而静态二次离子质谱(Static SIMS)中离子电流密度的典型值为 1~0.1 nA/cm^2 , 即基于电喷雾电离的二次离子质谱的一次离子源完全可以满足静态二次质谱分析的需求。需要特别指出的是, 本研究所设计的离子光学系统对大气压下的一次离子的产生方式没有任何要求, 原则上任何大气压电离方式都可以与该离子光学系统配合产生可用于二次离子质谱分析的一次离子。

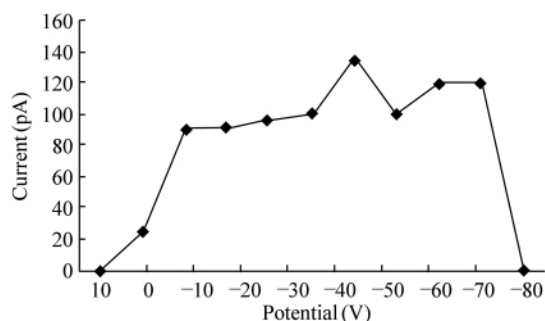


图 4 四级杆电压对离子束流的影响

Fig. 4 Influence of voltages of quadrupole ion guide on ion beam current

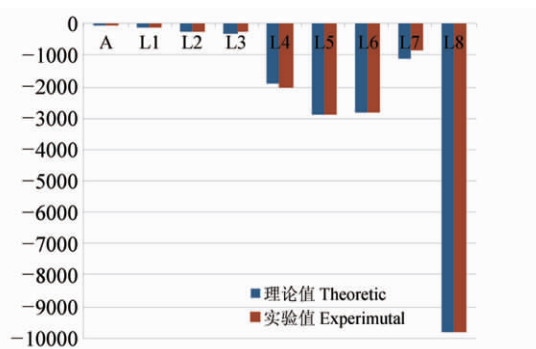


图 6 模拟电压与实验电压对比图

Fig. 6 Comparison chart between experiment parameters and analogue values

4.3 小结

本研究结合离子光学模拟与实验成功设计并制造出一种新型的二次离子质谱的一次离子源,可以将大气压下产生的一次离子加速、聚焦并传输到位于真空条件下的样品表面并电离样品得到可供质谱仪分析的二次离子。初步实验结果表明,由电喷雾电离产生的大气压下的一次离子,先后通过位于三级差分抽气真空系统内的四极杆离子导引及离子加速与聚焦系统被几千伏的加速电压加速然后聚焦到位于 1×10^{-5} Torr 真空下的样品表面;获得的一次离子束的电流密度接近 10 nA/cm^2 , 完全满足静态二次质谱的一次离子源的需求。此外,利用电喷雾电离源可产生多电荷离子的特点,可以有效提高一次离子的动能或者降低加速电压。这些特性不仅丰富了二次离子质谱的一次离子的种类,还将有助于研究一次离子与样品之间的相互作用及探索新的二次离子的电离机制。

References

- 1 ZHOU Qiang, LI Jin-Ying, LIANG Han-Dong, WU Chang-Ping(周强, 李金英, 梁汉东, 伍昌平). *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society(质谱学报)*, **2004**, 2: 113~120
- 2 YIN Hui-Ting, WANG Jie(尹会听, 王洁). *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory(光谱实验室)*, **2008**, 2: 180~184
- 3 McPhail D S. *Journal of Materials Science*, **2006**, 41(3): 873~903
- 4 Benninghoven A. *Angewandte Chemie-International Edition in English*, **1994**, 33(10): 1023~1043
- 5 Benninghoven A, Hagenhoff B, Niehuis E. *Anal. Chem.*, **1993**, 65(14): A630~A640
- 6 Vaidyanathan S, Fletcher J S, Henderson A, Lockyer N P, Vickerman J C. *Applied Surface Science*, **2008**, 255(4): 1599~1602
- 7 Kotter F, Benninghoven A. *Applied Surface Science*, **1998**, 133(1-2): 47~57
- 8 Stapel D, Brox O, Benninghoven A. *Applied Surface Science*, **1999**, 140(1-2): 156~167
- 9 Fletcher J S, Conlan X A, Jones E A, Biddulph G, Lockyer N P, Vickerman J. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(6): 1827~1831
- 10 Fletcher J S, Conlan X A, Lockyer N P, Vickerman J C. *Applied Surface Science*, **2006**, 252(19): 6513~6516
- 11 Weibel D, Wong S, Lockyer N, Blenkinsopp P, Hill R, Vickerman J C. *Anal. Chem.*, **2003**, 75(7): 1754~1764
- 12 CHEN Huan-Wen, HU Bin, ZHANG Xie(陈焕文, 胡斌, 张燮). *Chinese J. Anal. Chem.(分析化学)*, **2010**, 38(8): 1069~1088
- 13 Douglas D J. *Mass Spectrometry Reviews*, **2009**, 28: 937~960
- 14 Dawson P H. *Adv. Electron. Opt.*, **1980**, 53: 153~208
- 15 Douglas D J, French J B. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1992**, 3: 398~408
- 16 Van Vaeck L, Adriaens A, Gijbels R. *Mass Spectrometry Reviews*, **1999**, 18(1): 1~47
- 17 Benninghoven A, ZHA Liang-Zhen(查良镇). *Vacuum(真空)*, **2002**, 5: 10~14
- 18 Fenn J B, Mann M, Meng C K, Wong S F, Whitehouse C M. *Science*, **1989**, 246: 64~71

A Novel Primary Ion Source and Ion Optics of Secondary Ion Mass Spectrometry

XU Fu-Xing, WANG Liang, LUO Chan, DING Chuan-Fan*
(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract A new type of primary ion source for secondary ion mass spectrometry(SIMS) was presented. Using this primary ion source, ions produced in atmospheric pressure can be accelerated, focused and directed toward the surface of a sample housed in vacuum. The operational principles, structure and performance of the ion optics that are the major components of the primary ion source, were systematically described. By using the lysozyme ions produced by electrospray ionization (ESI) as example primary ions, the atmospheric pressure ionization source described can be successfully integrated into the secondary ion mass spectrometry.

Keywords Secondary ion mass spectrometry; Primary ion source; Electrospray ionization ion source; Ion optics

(Received 28 April 2011; accepted 24 May 2011)