

УДК 621.384.8

Б.И. Колотилин, А.В. Брыков, М.А. Буробин**РЕЖИМЫ РАБОТЫ ГИПЕРБОЛОИДНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА ТИПА ТРЁХМЕРНОЙ ЛОВУШКИ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ДЛИТЕЛЬНОСТЕЙ ИМПУЛЬСОВ ПИТАЮЩЕГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ «ЕС-СИГНАЛ»**

Рассматривается одна из методик выбора длительностей импульсов несимметричного «ЕС-сигнала», используемого для питания электродов анализаторов данного типа. Эта методика позволяет оптимизировать традиционный режим работы масс-селективного накопления гиперболоидного масс-спектрометра типа трёхмерной ловушки вблизи верхней вершины первой общей зоны диаграммы стабильности. В качестве параметра оптимизации была выбрана скорость изменения разрешающей способности при изменении тангенса угла наклона рабочей прямой. Полученные результаты позволяют выбрать длительности импульсов питающего датчик высокочастотного напряжения несимметричный «ЕС-сигнал», минимизируя данный параметр.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, трёхмерная ионная ловушка, импульсное высокочастотное напряжение «ЕС-сигнал», разрешающая способность.

Введение. Одним из направлений развития гиперболоидной масс-спектрометрической аппаратуры является улучшение аналитических характеристик таких приборов за счёт изменения формы питающего ВЧ напряжения, подаваемого на электродные системы масс-анализаторов. Это оказалось перспективным направлением, так как позволяло улучшать аналитические характеристики приборов без увеличения требований к точности изготовления электродных систем.

В работе [1] автором предлагалось использовать для питания электродов анализатора гиперболоидного масс-спектрометра (ГМС) импульсное ВЧ напряжение специальной формы, в последствии названное «ЕС-сигнал». В работе [2] авторами рассмотрены особенности диаграммы стабильности при использовании ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал». Был замечен следующий факт, заключающийся в том, что при определённом соотношении длительностей импульсов на периоде данного ВЧ напряжения возможны наложение стабильных областей совмещённой диаграммы стабильности и образование на месте наложения области нестабильных решений. В данной работе проводится попытка минимизировать влияние данной особенности на аналитические параметры масс-спектрометра.

Параметры структуры периода ВЧ напряжения несимметричный импульсный

«ЕС-сигнал». Для анализа влияния наложения стабильных областей совмещённой диаграммы стабильности на аналитические характеристики ГМС выберем для определённости ВЧ напряжение несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» в качестве питающего электроды датчика [3]. Период такого ВЧ напряжения, изображённый на рисунке 1, допускает весьма широкий диапазон соотношений между длительностями импульсов Δ_i и Δ_a , входящих в период T_0 .

Будем использовать следующие обозначения:

$$v_0 = \frac{\Delta_a}{\Delta_4}; \quad \Delta_1 = \Delta_3 = \frac{k}{N}; \quad \Delta_4 = \frac{n}{N}, \quad (1)$$

где N – число частей, на которые разбивается период T_0 ВЧ напряжения;

k, n – числа, определяющие относительную длительность фокусирующего и расфокусирующего импульсов соответственно.

Учитывая, что $\Delta_1 + \Delta_3 + \Delta_a + \Delta_4 = T_0$ и полагая $T_0 = 1$ и $\Delta_1 = \Delta_3$, получаем выражение:

$$N = 2k + n(1 + v_0). \quad (2)$$

Выражение (2) устанавливает связь между переменными N, n, k и v_0 , обеспечивая сохранение структуры ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» при изменении длительностей его отдельных импульсов.

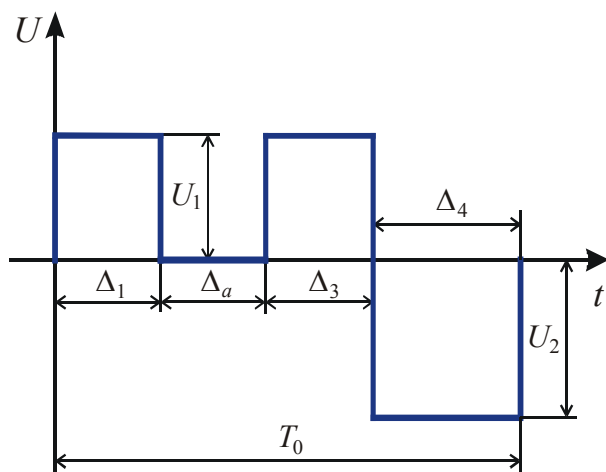


Рисунок 1 – Форма ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал»:

Δ_a - активная область периода «ЕС-сигнала»;
 U_1 и U_2 - амплитуды фокусирующих и расфокусирующих импульсов ВЧ напряжения «ЕС-сигнал»; Δ_1 , Δ_3 - длительности фокусирующих импульсов ВЧ напряжения;
 Δ_4 - длительность расфокусирующего импульса ВЧ напряжения

Для определения минимального значения N нужно принять остальные переменные равными 1 и $T_0 = 1$. Тогда $N_{\min} = 4$, а относительные длительности всех четырёх импульсов ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» будут одинаковыми и равными $1/4$.

При изменении значений переменных n и k должна увеличиваться или уменьшаться величина параметра N , определяющего число разбиений периода T_0 ВЧ напряжения. Например, при $k = v_0 = 1$ и $n = 2$ параметр N становится равным шести. Для сохранения структуры данного ВЧ напряжения, то есть выполнения равенства $\Delta_1 = \Delta_3$ и соотношений (1) и (2), значение переменной v_0 не должно влиять на величину N , а должно только изменять значения переменных n и k .

Оптимизация аналитических параметров масс-спектрометра возможна при определении функциональной зависимости между этими параметрами или одним из них и переменными k , n , N и v_0 , определяющими форму импульсного ВЧ напряжения.

Так как предполагается, что ГМС будет работать в режиме масс-селективного накопления при выборе рабочей точки на рабочей прямой вблизи верхней вершины первой зоны совмещённой диаграммы стабильности, то одним из возможных параметров, определяющих дли-

тельности импульсов ВЧ напряжения «ЕС-сигнал», а значит и переменных N и v_0 , может быть разрешающая способность масс-спектрометра. На этот параметр, в частности, влияет угол раствора между границами диаграммы стабильности вблизи верхней вершины. Поэтому в качестве параметра оптимизации структуры периода ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» была выбрана скорость изменения разрешающей способности при изменении тангенса угла наклона рабочей прямой вблизи верхней вершины диаграммы стабильности.

При изменении значений параметров N и v_0 структуры ВЧ напряжения «ЕС-сигнал» происходит видоизменение совмещённой диаграммы стабильности, что приводит к увеличению или уменьшению угла раствора между границами диаграммы стабильности вблизи верхней вершины. Например, при увеличении n и сохранении значений k и v_0 увеличивается длительность активной области (АО) Δ_a (длительность бесполевого промежутка), при этом увеличивается значение параметра N . Изменение v_0 влияет на конфигурацию стабильных областей диаграммы стабильности. Так, если $v_0 < 1$, то совмещённая диаграмма стабильности ничем не отличается от диаграммы стабильности, соответствующей импульсному ВЧ напряжению, состоящему из двух разнополярных импульсов одинаковой длительности. На рисунке 2 приведена такая диаграмма стабильности при использовании ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» со следующими параметрами структуры сигнала: $v_0 = 1/4$, $N = 8$, $k = 1$ и $n = 4.8$.

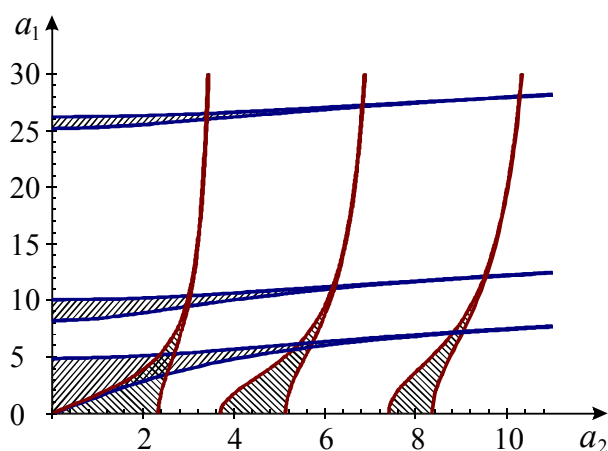


Рисунок 2 – Совмещённая диаграмма стабильности при питании ГМС типа ТЛ ВЧ напряжением несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» с параметрами $v_0 = 1/4$, $N = 8$, $k = 1$ и $n = 4.8$

При $v_0 \geq 1$ происходит наложение стабильных областей совмещённой диаграммы стабильности, и на месте наложения образуется нестабильная область [2]. Этот эффект негативно сказывается на работе ГМС типа ТЛ вблизи верхней вершины диаграммы стабильности, сильно увеличивая угол раствора между её границами. В частности, это наиболее заметно при следующих значениях параметров структуры периода ВЧ напряжения «ЕС-сигнал»: $v_0 = 5$, $N = 10$, $k = 1$ и $n = 4/3$. Совмещённая диаграмма стабильности, получающаяся при использовании ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» с такими значениями параметров структуры сигнала, показана на рисунке 3.

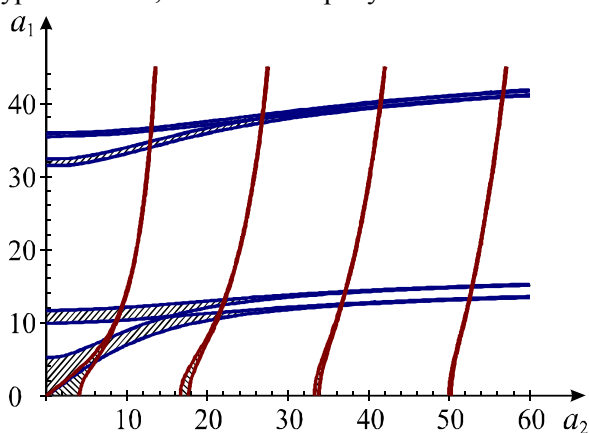


Рисунок 3 – Совмещённая диаграмма стабильности при питании ГМС типа ТЛ ВЧ напряжением несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» с $v_0 = 5$, $N = 10$, $k = 1$ и $n = 4/3$

Увеличение угла раствора между границами в верхней вершине первой общей зоны приводит к повышению скорости изменения разрешающей способности при увеличении тангенса угла наклона рабочей прямой λ . Это повышает требования по стабильности амплитуды и частоты питающих электродную систему анализатора ГМС ВЧ напряжений для получения высоких аналитических параметров масс-спектрометра, и, в частности, разрешающей способности. Поэтому для снижения требований по стабильности амплитуды и частоты питающего ВЧ напряжения нужно выбрать значения параметров n , k , N и v_0 таким образом, чтобы минимизировать скорость изменения разрешающей способности при изменении тангенса угла наклона рабочей прямой λ .

Зависимость скорости изменения разрешающей способности от тангенса угла наклона рабочей прямой. Скорость изменения разрешающей способности при изменении тангенса угла наклона рабочей прямой можно достаточно

легко оценить при следующих допущениях: границы совмещённой диаграммы стабильности, образующие верхнюю вершину первой общей зоны, будем считать прямыми линиями, как показано на рисунке 4.

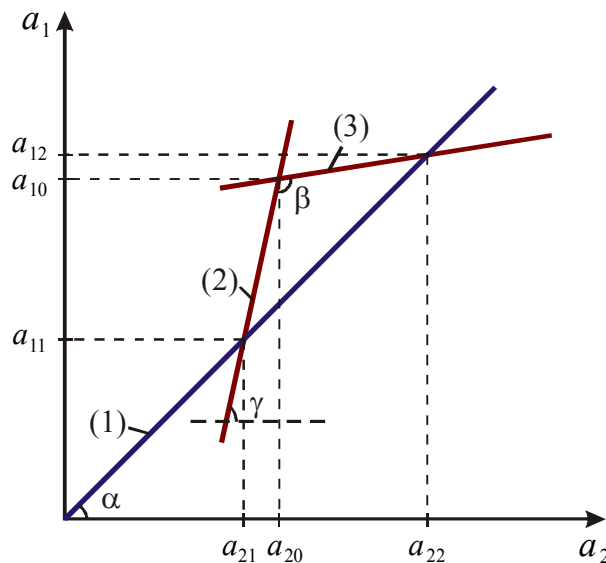


Рисунок 4 – Аппроксимация границ первой зоны совмещённой диаграммы стабильности вблизи верхней вершины

Уравнения рабочей прямой и двух других прямых, образующих верхнюю вершину первой зоны совмещённой диаграммы стабильности, в координатах (a_1, a_2) будут выглядеть следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} (1): a_1 &= a_2 \operatorname{tg} \alpha; \\ (2): a_1 &= a_2 \operatorname{tg} \gamma + (a_{10} - a_{20} \operatorname{tg} \gamma); \\ (3): a_1 &= a_2 \operatorname{tg}(\gamma + \beta) + [a_{10} - a_{20} \operatorname{tg}(\gamma + \beta)]. \end{aligned} \right\} (3)$$

Координаты совмещённой диаграммы стабильности a_1 и a_2 определяются следующим соотношением:

$$a_i = \sqrt{\xi k U_i T_0}, \quad (4)$$

где $\xi = e/m$ – удельный заряд частицы; k – геометрический фактор электродной системы анализатора:

$k = 2/(3d_0^2)$ – для ГМС типа трёхмерной ловушки; $k = 1/(2x_0^2)$ – для квадрупольного фильтра масс,

где d_0 – минимальное расстояние от центра симметрии электродной системы до одного из электродов трёхмерного ГМС; x_0 – минимальное расстояние от центра электродной системы квадрупольного фильтра масс до одного из электродов;

U_i – амплитудные значения разности потен-

циалов на электродах анализатора при подаче фокусирующего или расфокусирующего импульса ВЧ напряжения соответственно;

T_0 – период импульсного ВЧ напряжения.

Используя выражения (3), определим точки пересечения прямых (1), (2) и (1), (3):

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{a_{10} - a_{20} \operatorname{tg} \gamma}{1 - \operatorname{tg} \gamma / \operatorname{tg} \alpha}; \\ a_{21} &= \frac{a_{20} \operatorname{tg} \gamma - a_{10}}{\operatorname{tg} \gamma - \operatorname{tg} \alpha}; \\ a_{12} &= -\frac{\operatorname{tg} \alpha [a_{10} - a_{20} \operatorname{tg}(\gamma + \beta)]}{\operatorname{tg}(\gamma + \beta) + \operatorname{tg} \alpha}; \\ a_{22} &= \frac{a_{20} \operatorname{tg}(\gamma + \beta) - a_{10}}{\operatorname{tg}(\gamma + \beta) - \operatorname{tg} \alpha}. \end{aligned} \quad (5)$$

Разрешающая способность может быть определена следующим образом:

$$\rho = \frac{a_{21}^2 + a_{22}^2}{2(a_{22}^2 - a_{21}^2)}. \quad (6)$$

Если сумму $a_{21}^2 + a_{22}^2$ в соотношении (6) с учётом выражения $(a_{22} + a_{21})/2 = a_{20}$ заменить на $(a_{22} + a_{21})^2 - 2a_{20}^2$, то получим:

$$\rho = \frac{a_{20}}{2(a_{22} - a_{21})}. \quad (7)$$

Подставляя в (7) a_{22} и a_{21} из (5), имеем:

$$\rho = \frac{a_{20} \operatorname{tg}^2 \alpha - W_3 \operatorname{tg} \alpha + W_4}{2 W_2 (a_{10} - a_{20} \operatorname{tg} \alpha)}, \quad (8)$$

где $W_2 = \operatorname{tg}(\gamma + \beta) - \operatorname{tg} \gamma$; $W_3 = \operatorname{tg}(\gamma + \beta) + \operatorname{tg} \gamma$;

$W_4 = \operatorname{tg}(\gamma + \beta) \operatorname{tg} \gamma$.

При замене $\operatorname{tg} \alpha$ на λ выражение (8) переписывается:

$$\rho = \frac{a_{20} \lambda^2 - W_3 \lambda + W_4}{2 W_2 (a_{10} - a_{20} \lambda)}. \quad (9)$$

Соотношение (9) определяет величину разрешающей способности при известных координатах верхней вершины первой общей стабильной зоны, углах γ и β и данном наклоне рабочей прямой λ .

Используя выражение (9), найдём производную $d\rho/d\lambda$.

$$\frac{d\rho}{d\lambda} = \frac{a_{20}}{2} \left[\frac{2\lambda - W_3}{W_2(a_{10} - a_{20}\lambda)} + \frac{a_{20}\lambda(\lambda^2 - W_3\lambda + W_4)}{W_2(a_{10} - a_{20}\lambda)^2} \right]. \quad (10)$$

Выражение (10) определяет скорость изменения разрешающей способности в верхней вершине первой зоны совмещённой диаграммы стабильности.

При использовании данного выражения была рассчитана скорость изменения разрешающей способности с вариацией параметров N и v_0 вблизи верхней вершины первой общей зоны диаграммы стабильности при наклоне рабочей прямой, соответствующем теоретической разрешающей способности, равной 200. Зависимости $d\rho/d\lambda$ от N и v_0 приведены на рисунках 5 и 6.

Параметр k был взят равным единице.

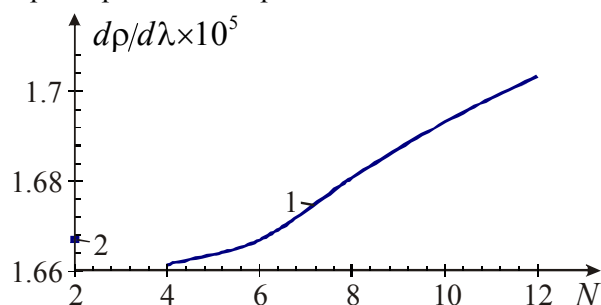


Рисунок 5 – Скорость изменения разрешающей способности от параметра N в точке, соответствующей $\rho = 200$, при работе ГМС типа ТЛ вблизи верхней вершины первой зоны совмещённой диаграммы стабильности: 1 – для ВЧ напряжения несимметричный импульсный “ЕС-сигнал” ($v_0 = k = 1$); 2 – для импульсного ВЧ напряжения типа “меандр”

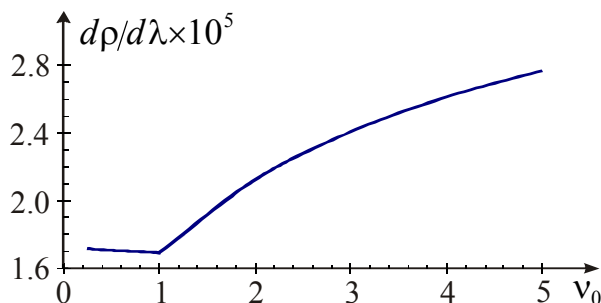


Рисунок 6 – Скорость изменения разрешающей способности от параметра v_0 в точке, соответствующей $\rho = 200$, при работе ГМС типа ТЛ вблизи верхней вершины первой зоны совмещённой диаграммы стабильности и питания ВЧ напряжением несимметричный импульсный “ЕС-сигнал” с $N = 10$ и $k = 1$

Увеличение параметра N с минимального значения $N_{\min} = 4$ до 12 (рисунок 5) при $v_0 = 1$ приводит к увеличению скорости изменения ρ всего на 3 %, а минимум достигается при минимальной величине N .

Для традиционно используемого импульсного ВЧ напряжения типа «меандр», изображённого на рисунке 7, величина скорости изменения разрешающей способности равна $1,667 \cdot 10^5$ при прочих равных условиях (наклоне рабочей прямой, соответствующей $\rho_{\text{теор}} = 200$). Это значение

скорости изменения разрешающей способности точно соответствует величине $d\rho/d\lambda$ при использовании ВЧ напряжения несимметричный импульсный «ЕС-сигнал» с $N = 6$ и $\nu_0 = k = 1$.

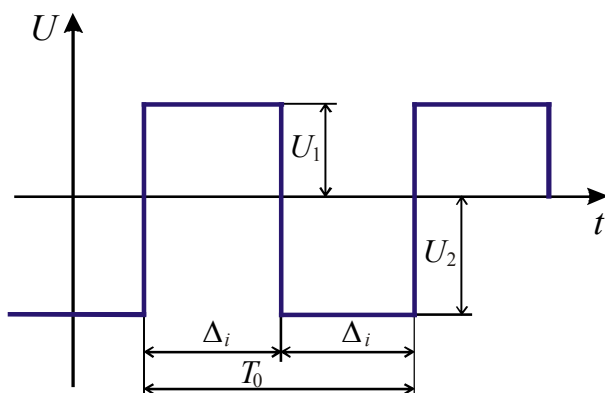


Рисунок 7 – Форма импульсного ВЧ напряжения типа «меандр»

Зависимость $d\rho/d\lambda = f(\nu_0)$ похожа на предыдущую с явно выраженным минимумом при $\nu_0 = 1$. Отклонение ν_0 в меньшую сторону (до 1/4) приводит к незначительному увеличению $d\rho/d\lambda$ (в пределах 1 %). При изменении ν_0 от 1 до 5 скорость изменения ρ увеличивается почти в 2 раза по сравнению с величиной $d\rho/d\lambda$ при $\nu_0 = 1$.

Заключение. При работе ГМС в традиционном режиме в верхней вершине первой зоны совмещённой диаграммы стабильности для получения минимальной скорости изменения разре-

шающей способности необходимо выбирать в качестве питающего анализатор ВЧ напряжение импульсный «ЕС сигнал» с $\nu_0 \leq 1$.

Наиболее предпочтительным с точки зрения получения минимальной скорости изменения разрешающей способности при работе ГМС в верхней вершине первой общей зоны диаграммы стабильности является ВЧ напряжение импульсный несимметричный «ЕС-сигнал», имеющий равную длительность всех четырёх импульсов ($N = 4$, $k = n = \nu_0 = 1$).

Использование в качестве питающего электрода ГМС ВЧ напряжения с параметрами сигнала $N = 4$, $k = n = \nu_0 = 1$ должно снизить как минимум в 1,5 раза требования к стабильности амплитуды и частоты последнего при осуществлении развёртки спектра масс.

Библиографический список

1. Шеретов Э.П. Новый вид сигнала для питания гиперболических масс-спектрометров // Научное приборостроение: межвуз. сб. научн. трудов. - Рязань, 1996. - С. 41 – 52.
2. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Брыков А.В., Шеретов А.Э. Особенности диаграммы стабильности при питании ГМС ЕС-сигналом // Научное приборостроение: межвуз. сб. научн. трудов. – Рязань, 1996. – С. 93–105
3. Брыков А.В. Влияние формы высокочастотного напряжения на аналитические характеристики гиперболических масс-спектрометров: Диссертация к. т. н., Рязань, 2003.