

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 543.084.085:541.12.084.085

**ВЛИЯНИЕ ИСКАЖЕНИЙ ЭЛЕКТРОДНОЙ СИСТЕМЫ
НА АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТРИПОЛЬНОГО МАСС-АНАЛИЗАТОРА**

М. В. Дубков, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой ОиЭФ РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0002-5791-0991, e-mail: dubkov.m.v@rsreu.ru

М. А. Буробин, к.т.н., доцент, доцент кафедры ОиЭФ РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0003-4465-6362, e-mail: burobin.mikhail@yandex.ru

Целью работы является исследование влияния возможных искажений электродной системы трипольного масс-анализатора на его аналитические характеристики. Рассмотрено влияние сдвигов электродов на рабочие параметры трипольного масс-анализатора и сравнение с монопольным масс-анализатором. В результате численного моделирования получено, что любое отклонение от симметрии электродной системы трипольного масс-анализатора существенно влияет на его аналитические характеристики. Симметричные сдвиги электродов «триполя» по сравнению с монополюс приводя к ухудшению аналитических характеристик в большей степени.

Ключевые слова: монопольный масс-анализатор, трипольный масс-анализатор, массовый пик, разрешающая способность, интенсивность массового пика.

DOI: 10.21667/1995-4565-2021-77-113-120

Введение

Масс-спектрометры, создаваемые на основе квадрупольных масс-анализаторов, удовлетворяют целому ряду предъявляемых требований. Они сочетают в себе хорошие аналитические характеристики, малые габаритные размеры и низкую себестоимость при производстве.

Эффективная работа любого квадрупольного масс-анализатора связана с необходимостью создания электрического поля с квадратичным распределением потенциала. Этому условию наиболее полно отвечают электроды, имеющие в поперечном сечении гиперболический профиль. Качество электрического поля определяется точностью изготовления профиля электродов и их взаимным расположением относительно друг друга. Во всех известных конструкциях квадрупольных масс-анализаторов разработчики стремятся максимально приблизить электродную систему к идеальному расположению электродов.

Особое место среди квадрупольных масс-анализаторов занимают анализаторы пролетного типа, обладающие простой конструкцией, ориентированные на работу с внешними источниками ионов и хорошо согласующиеся с известными системами ввода ионов. Их уникальность состоит в сочетании непрерывного режима анализа с достаточно малыми габаритными размерами. К пролетным приборам квадрупольного типа относятся распространенные в настоящее время квадрупольный фильтр масс, монопольный масс-анализатор и фильтр масс с угольным электродом – трипольный масс-анализатор («триполь») [1, 2]. В последних двух типах реализуется режим одномерной сортировки заряженных частиц, при котором анализ ионов осуществляется только по одной из координат. При этом «триполь», при прочих равных условиях, за счет большего объема рабочей области, обусловленной конструкцией электродной системы, обладает большей чувствительностью по сравнению с монопольным масс-анализатором [2].

В процессе эксплуатации квадрупольных масс-анализаторов возможно отклонение от точного взаимного расположения электродов, связанное с изменением температурного режима работы, вибрационных нагрузок и пр. В работе [3] проведен анализ влияния различных искажений электродной системы монопольного масс-анализатора на его аналитические характеристики. Однако для «триполя» аналогичные исследования не проводились.

Целью данной работы является исследование влияния возможных искажений электродной системы трипольного масс-анализатора на его аналитические характеристики.

Конструкции электродных систем пролетных квадрупольных масс-анализаторов с одномерной сортировкой

Электродная система монопольного масс-анализатора, как известно, состоит из двух электродов: уголкового 1 и стержневого 2 электродов (рисунок 1, а). Стержневой электрод имеет сложную форму: рабочей поверхности с гиперболическим профилем и концевыми областями длиной L_K , которые имеют плоскую форму, что на практике используется для соединения стержневого электрода с уголковым посредством плоских керамических изоляторов 3. Возможно использование более сложной конфигурации концевых областей [4], однако в нашем случае, решающее влияние на качество поля имеет точность изготовления гиперболического профиля рабочей поверхности стержневого электрода.

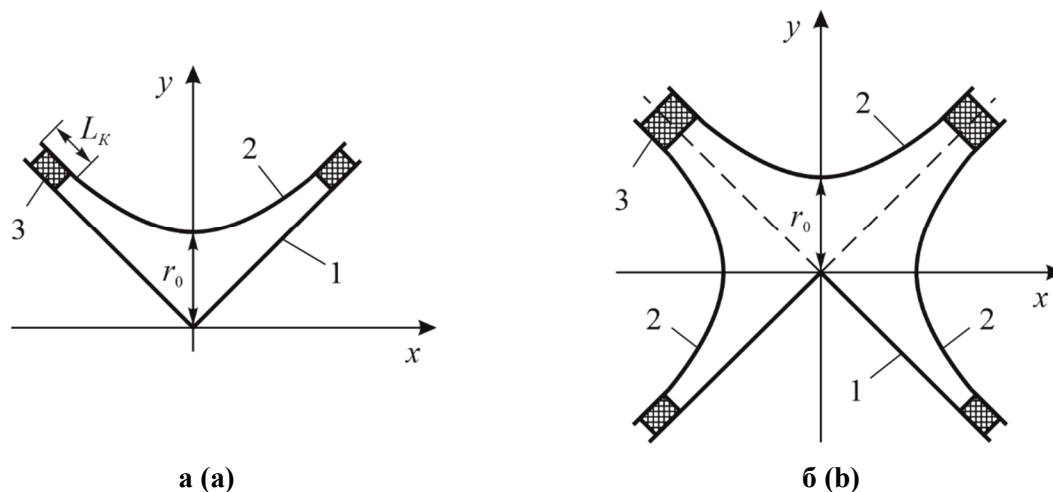


Рисунок 1 – Электродные системы монопольного (а) и трипольного (б) масс-анализаторов
Figure 1 – Electrode systems of monopole (a) and tripole (b) mass analyzers

Трипольный масс-анализатор имеет более сложную конструкцию, состоящую из уголкового 1 и трех стержневых электродов 2 (рисунок 1, б), которые имеют структуру, идентичную форме стержневого электрода монополя, т.е. представляют собой поверхность, имеющую гиперболический профиль и плоские концевые области. Все электроды соединяются друг с другом посредством плоских керамических изоляторов 3.

В целях сравнения описанных масс-анализаторов предполагается, что электродные системы монополя и триполя имеют одинаковый радиус поля r_0 (рисунок 1) и одинаковые размеры стержневых электродов, что обеспечивает один и тот же уровень ограничения рабочей области электрода.

Для создания малогабаритной аппаратуры, которая может применяться как в космических исследованиях, так и на передвижных наземных станциях исследования различных веществ, в том числе и при экологическом мониторинге, наибольший практический интерес представляет способ питания масс-анализатора прямоугольными импульсами. Впервые этот вопрос был рассмотрен в работе [5] и теоретически обоснован в работе [6], где показана перспективность его применения по сравнению с гармоническим питающим напряжением. Поэтому в нашей работе предполагается, что питание масс-анализаторов осуществляется импульсным радиочастотным сигналом со скважностью 2.

Численное моделирование влияния технологических погрешностей на аналитические характеристики масс-анализаторов

Для исследования влияния технологических погрешностей на аналитические характеристики масс-анализаторов был проведен расчет распределений потенциала в рабочих объемах электродных систем монополя и «триполя» с учетом различных технологических сдвигов электродов с использованием метода конечных элементов [7]. Для расчета траекторий движения заряженных частиц полученное распределение потенциала было аппроксимировано функцией вида

$$u(x, y) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} [a_{2n} u_n^{(a)}(x, y) + b_{2n} u_n^{(b)}(x, y) + c_{2n+1} u_n^{(c)}(x, y) + d_{2n+1} u_n^{(d)}(x, y)], \quad (1)$$

где $a_0, a_{2n}, b_{2n}, c_{2n+1}, d_{2n+1}$ – весовые коэффициенты составляющих распределения потенциала,

$$\begin{aligned} u_n^{(a)} &= \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2n)!}{(2n-2k)!(2k)!} x^{2n-2k} y^{2k}, \\ u_n^{(b)} &= \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-1)^k (2n-1)!}{(2n-(2k+1))!(2k+1)!} x^{2n-(2k+1)} y^{2k+1}, \\ u_n^{(c)} &= \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2n+1)!}{(2n+1-2k)!(2k)!} x^{2k} y^{2n+1-2k}, \\ u_n^{(d)} &= \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (2n+1)!}{(2n+1-2k)!(2k)!} x^{2n+1-2k} y^{2k}. \end{aligned} \quad (2)$$

Расчет траекторий осуществлялся путем численного решения методом Рунге – Кутты – Мерсона уравнений движения заряженных частиц:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 x}{dt^2} &= -\frac{e}{m} \frac{\partial u(x, y)}{\partial x} U(t), \\ \frac{d^2 y}{dt^2} &= -\frac{e}{m} \frac{\partial u(x, y)}{\partial y} U(t), \end{aligned} \quad (3)$$

где $U(t)$ – периодическая функция, определяемая видом питающего напряжения.

Этот метод позволяет производить пошаговый контроль точности расчета и автоматически изменять шаг интегрирования в зависимости от характера изменения интегрируемой функции. Это обеспечивает высокую точность расчета в случае резко изменяющейся функции, что важно при решении уравнения движения иона в электрическом поле при наличии нелинейных полей, приводящих к резкому изменению характера его движения.

Сравнительный анализ влияния смещения электродов на аналитические характеристики масс-анализаторов

Если рассматривать монополярный масс-анализатор, то наиболее вероятным в процессе эксплуатации является сдвиг стержневого электрода относительно уголкового вдоль оси OY в ту или другую сторону. Это может быть связано, например, с влиянием теплового расширения электродной системы. Так, при наличии различных коэффициентов теплового расширения керамических изоляторов и материала электродов происходит соответственно перемещение стержневого электрода относительно уголкового. Как показали расчеты, при таком смещении наблюдается сдвиг массового пика. Соответствующие массовые пики при частотной развертке спектра масс приведены на рисунке 2. Здесь значения частоты f и интенсивности I пика нормированы на f_0 и I_0 соответственно, где f_0 – значение частоты в вершине массового пика при $d = 0$, I_0 – интенсивность массового пика при $d = 0$.

Как видно из приведенных результатов, сдвиг стержневого электрода в положительном направлении относительно уголкового электрода приводит к смещению массового пика в область меньших частот и наоборот. Расчеты показывают, что сдвиг электрода монополярно-

го масс-анализатора вдоль оси OY приводит к незначительному изменению разрешающей способности (рисунок 3) и интенсивности массовых пиков (рисунок 4). Здесь значения разрешающей способности R и интенсивности I пика нормированы на R_0 и I_0 соответственно, где R_0 и I_0 – значения разрешающей способности и интенсивности массового пика при $d = 0$.

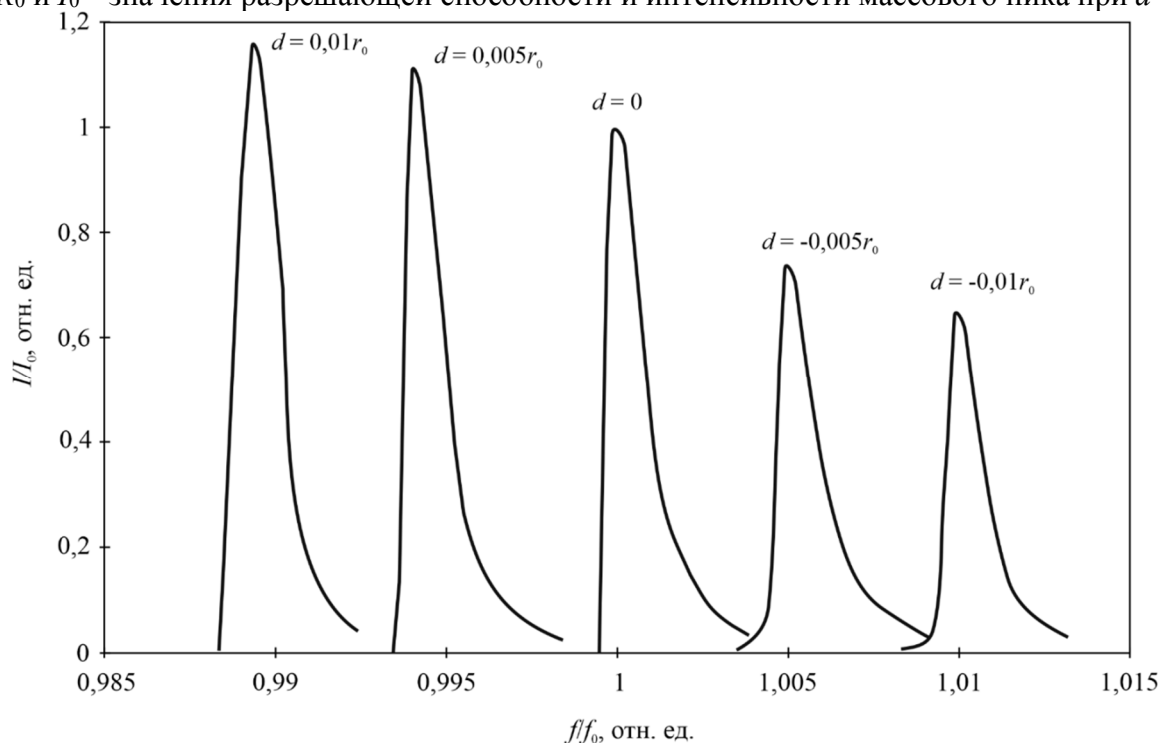


Рисунок 2 – Массовые пики монополярного масс-анализатора при различных величинах смещения d стержневого электрода вдоль оси OY
Figure 2 – Mass peaks of monopole mass analyzer at different values d of the displacement d of rod electrode along OY axis

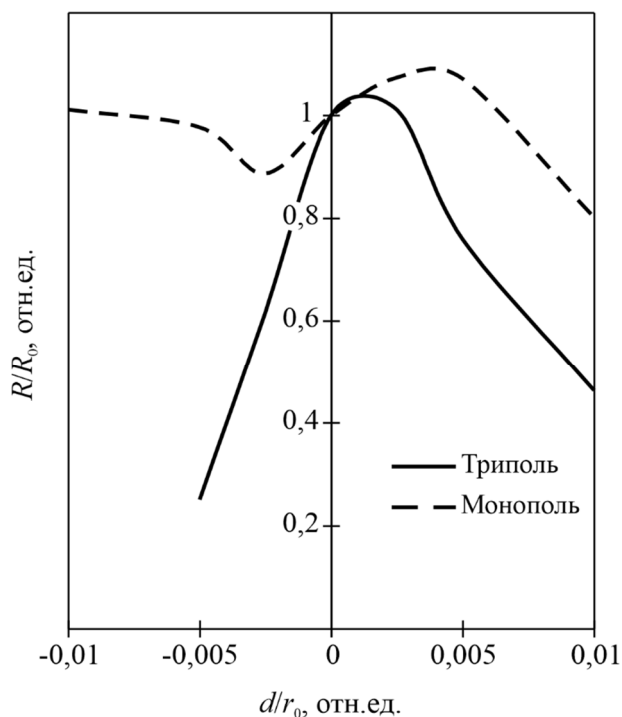


Рисунок 3 – Зависимость разрешающей способности от величины смещения d стержневого электрода вдоль оси OY
Figure 3 – Resolution dependence on the displacement d of rod electrode along OY axis

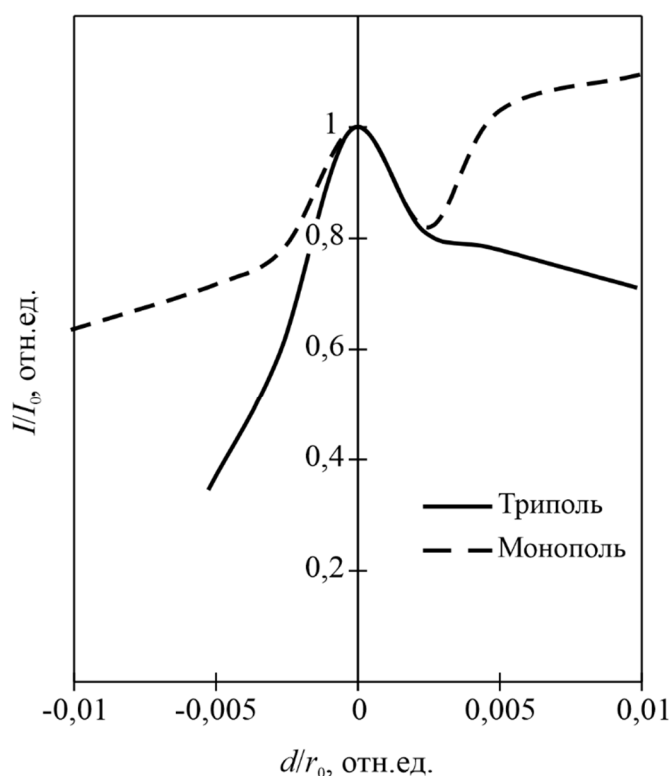


Рисунок 4 – Зависимость интенсивности массового пика от величины смещения d стержневого электрода вдоль оси OY
Figure 4 – Dependence of the intensity of mass peak on the displacement d of rod electrode along OY axis

Совершенно иначе ведет себя в такой ситуации трипольный масс-анализатор. Аналогичный сдвиг одного стержневого электрода вдоль оси OY (см. рисунок 1, б) не приводит к какому-либо значительному сдвигу массового пика по частотной шкале, однако наблюдается существенное ухудшение формы массового пика и, как следствие, уменьшение разрешающей способности (см. рисунок 3) и интенсивности массовых пиков (см. рисунок 4). Это можно объяснить значительно большим искажением электрического поля в рабочем объеме трипольного масс-анализатора при таком сдвиге только одного электрода.

Этот факт можно подтвердить, проанализировав влияние симметричного сдвига всех трех электродов трипольного масс-анализатора вдоль соответствующих осей (рисунок 5). При таких искажениях электродной системы разрешающая способность практически не изменяется, а интенсивность массовых пиков существенно уменьшается только при сдвиге всех трех электродов к центру электродной системы. Так, при сдвиге электродов к центру в 1 %, что при радиусе поля в 10 мм составляет 0,1 мм, наблюдается двукратное уменьшение интенсивности массовых пиков при практически неизменной (уменьшение на 20 %) разрешающей способности.

Симметричный сдвиг только двух электродов триполя вдоль оси OX (см. рисунок 1, б) из-за нарушения общей симметрии электродной системы также существенно влияет как на разрешающую способность, так и на интенсивность массовых пиков. На рисунке 6 приведены соответствующие зависимости, из которых видно, что уменьшение разрешающей способности и интенсивности в 2 раза наблюдается при положительном относительном сдвиге в 0,3 %, что в абсолютных величинах соответствует 30 мкм при том же радиусе поля 10 мм.

Таким образом, любое отклонение от симметрии электродной системы существенно влияет на аналитические характеристики.

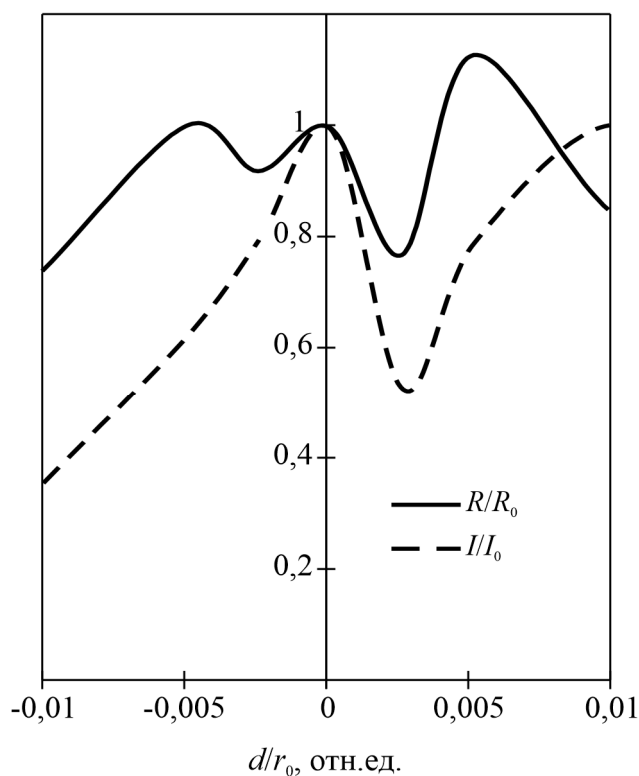


Рисунок 5 – Зависимости разрешающей способности и интенсивности массового пика триполя от величины d смещения 3-х стержневых электродов относительно углового электрода
Figure 5 – Dependences of tripole mass peak resolution and intensity on value d of the displacement of 3 rod electrodes relative to angle electrode

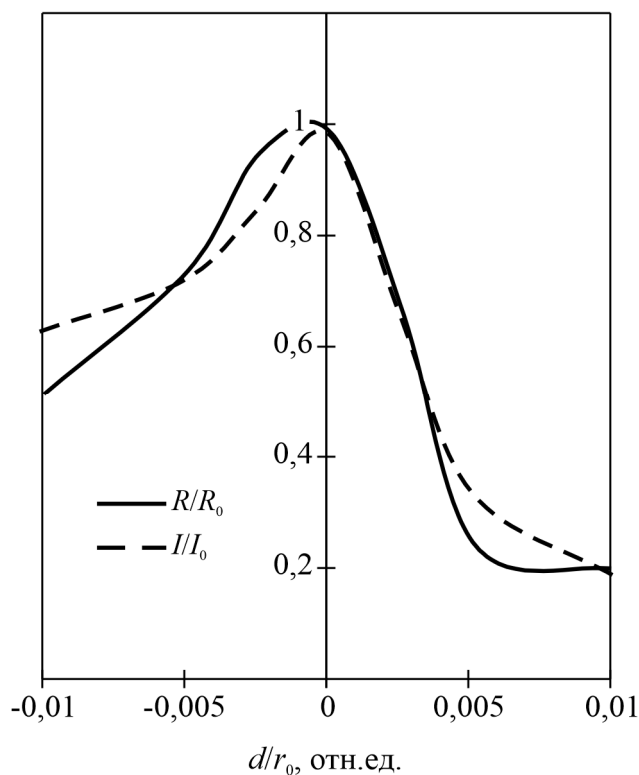


Рисунок 6 – Зависимости разрешающей способности и интенсивности массового пика триполя от величины d симметричного смещения 2-х стержневых электродов вдоль оси OX
Figure 6 – Dependences of tripole mass peak resolution and intensity on d value of symmetric displacement of 2 rod electrodes along OX axis

Заключение

Проведенный анализ показывает, что, как и ожидалось, существенно влияют на параметры электродной системы, а, соответственно, и масс-спектрометрического прибора в целом, любые искажения, приводящие к изменению симметрии системы. При этом сравнение монопольного и трипольного масс-анализаторов, обеспечивающих одномерную сортировку заряженных частиц, показывает, с одной стороны преимущество «триполя» как прибора, обладающего большей чувствительностью, с другой – недостатки последнего. Так, при симметричном сдвиге всех трех электродов трипольного масс-анализатора на 1 % относительно радиуса поля разрешающая способность практически не изменяется, но интенсивность массового пика уменьшается в 2 раза. Симметричный сдвиг только двух электродов «триполя» всего на 0,3 % приводит к уменьшению как разрешающей способности, так и интенсивности пика в 2 раза. При этом трипольный масс-анализатор проигрывает монополю даже при сдвиге только одного электрода.

Библиографический список

1. Dawson P. H. Quadrupoles, monopoles and ion traps / P.H. Dawson, N.R. Wetten. Res. Dev. – 1969, no. 19(2), pp. 46-49.
2. Шеретов Э. П., Викулов В. В., Карнав Т. Б., Иванов В. В., Петров В. В. Новые возможности и перспективы развития квадрупольных пролетных масс-спектрометров (монополь, триполь, фильтр масс) // Масс-спектрометрия. 2009. Том 6, № 4. С. 295-301.
3. Дубков М. В. Синтез масс-селективных электродных структур с возмущениями электрического поля: дис.... д-ра. техн. наук: 01.04.01. Рязань, 2018. 299 с.
4. Гуров В.С., Колотилин Б. И., Дубков М. В., Буробин М. А. Монопольный масс-анализатор с тонкостенными гиперболическими электродами // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2010. № 31. С. 58-60.
5. Richards J. A. On the time varying potential in the quadrupole mass-spectrometer / J.A. Richards, R.M. Huey, J. Hiller. Proc. of IREE (Aust). 1971. 32, pp. 321-322.
6. Шеретов Э. П., Терентьев В. И. Основы теории квадрупольных масс-спектрометров при импульсном питании // ЖТФ. 1972. Т. 42, В. 5. С. 953-962.
7. Дубков М. В., Буробин М. А. Исследование распределения потенциала в монопольном масс-анализаторе // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2010. № 33. С. 72-76.

UDC 543.084.085: 541.12.084.085

INFLUENCE OF ELECTRODE SYSTEM DISTORTIONS ON ANALYTICAL CHARACTERISTICS OF TRIPOL MASS ANALYZER

M. V. Dubkov, Dr.Sc. (Tech.), full professor, Head of the Department, RSREU, Ryazan, Russia;
orcid.org/0000-0002-5791-0991, e-mail: dubkov.m.v@rsreu.ru

M. A. Burobin, Ph.D. (Tech.), associate professor, RSREU, Ryazan, Russia;
orcid.org/0000-0003-4465-6362, e-mail: burobin.mikhail@yandex.ru

The aim of this work is to study the influence of possible distortions of electrode system of tripole mass analyzer on its analytical characteristics. The influence of electrode shifts on the operating parameters of tripole mass analyzer and a comparison with monopole mass analyzer are considered. As a result of numerical simulation, it was found that any deviation from the symmetry of electrode system of tripole mass analyzer significantly affects its analytical characteristics. Symmetrical shifts of «tripole» electrodes in comparison with monopole lead to a greater deterioration in analytical characteristics.

Key words: *monopole mass analyzer, tripole mass analyzer, mass peak, resolution, mass peak intensity.*

DOI: 10.21667/1995-4565-2021-77-113-120

References

1. **Dawson P. H.** Quadrupoles, monopoles and ion traps / P.H. Dawson, N.R. Wetten. *Res. Dev.* 1969, no. 19(2), pp. 46-49.
2. **Sheretov E. P., Vikulov V. V., Karnav T. B., Ivanov V. V., Petrov V. V.** Novye vozmozhnosti i perspektivy razvitiya kvadropol'nyh proletrykh mass-spektrometrov (monopol', tri-pol', fil'tr mass). *Mass-spektrometriya*. 2009, vol 6, no. 4, pp. 295-301. (in Russian).
3. **Dubkov M. V.** *Sintez mass-selektivnykh elektrodnykh struktur s vozmushcheniyami elektricheskogo polya*: Dis.... dokt. tekhn. nauk: 01.04.01. Ryazan', 2018. 299 p. (in Russian)
4. **Gurov V. S., Kolotilin B. I., Dubkov M. V., Burobin M. A.** Monopol'nyj mass-analizator s tonkostennymi giperbolicheskimi elektrodami. *Vestnik Ryazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2010, no. 31, pp. 58-60. (in Russian).
5. **Richards J. A.** On the time varying potential in the quadrupole mass-spectrometer / J. A. Richards, R.M. Huey, J. Hiller. *Proc. of IREE (Aust)*. 1971, no. 32, pp. 321-322.
6. **Sheretov E. P., Terent'ev V. I.** Osnovy teorii kvadropol'nykh mass-spektrometrov pri impul'snom pitanii. *ZHTF*. 1972, vol. 5, no. 42, pp. 953-962. (in Russian).
7. **Dubkov M. V., Burobin M. A.** Issledovanie raspredeleniya potentsiala v monopol'nom mass-analizatore. *Vestnik Ryazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2010, no. 33, pp. 72-76. (in Russian).