

ФИЗИЧЕСКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И НАНОЭЛЕКТРОНИКА

УДК 543.084.085: 541.12.084.085

ВЛИЯНИЕ ФОРМЫ ВХОДНОЙ АПЕРТУРЫ 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

В. В. Иванов, к.т.н., доцент кафедры ОиЭФ РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0000-0002-5655-0111, e-mail: vladimir.nvi@gmail.com

К. А. Ветшев, аспирант кафедры ОиЭФ РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0009-0000-7789-7520, e-mail: pro100kirik01@gmail.com

А. Д. Ветшева, аспирант кафедры ОиЭФ РГРТУ, Рязань, Россия;
orcid.org/0009-0004-0215-908x, e-mail: adr1999@list.ru

Исследуется влияние формы входной апертуры на аналитические характеристики трипольного масс-анализатора. Путем численного моделирования работы трипольного масс-анализатора исследовано влияние протяженности входной апертуры относительно оси анализатора на его аналитические характеристики. Показано, что изменение формы отверстия входной апертуры позволяет добиться улучшения некоторых параметров прибора. При придаании входной апертуре овальной формы, вытянутой вдоль оси OX, в пределах 0,25 ÷ 0,3 от радиуса поля «триполя» наблюдается увеличение интенсивности массового пика, а следовательно, и отношения сигнал/шум масс-анализатора, на 40 % при незначительном, в пределах 10 %, изменении разрешающей способности. Применение вытянутого вдоль оси OY входного отверстия трипольного масс-анализатора в малых пределах приводит к незначительным улучшениям аналитических характеристик «триполя», а дальнейшее увеличение протяженности входной апертуры вдоль оси OY существенно ухудшает разрешающую способность прибора.

Целью работы являются исследование различных конфигураций формы входной апертуры в трипольном масс-анализаторе и их влияние на его аналитические характеристики.

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

DOI: 10.21667/1995-4565-2025-94-158-165

Введение

Масс-спектрометрический метод анализа состава веществ является одним из самых универсальных и перспективных. Он находит широкое применение как в различных научных областях, так и в производственных процессах. Основой этого метода является анализ массы ионов, получаемых путем ионизации молекул, что позволяет с высокой точностью и чувствительностью исследовать химический состав сложных веществ.

В последние годы в области масс-спектрометрии произошло несколько значительных достижений, включая разработку новых методов ионизации, таких как матрично-активная лазерная десорбция/ионизация (MALDI) и электроспрей-ионизация (ESI), что расширило возможности анализа сложных молекул. Это требует, в свою очередь, применения эффективных методов сортировки заряженных частиц и применения новых конструкций масс-анализаторов.

Масс-спектрометры на основе квадрупольных масс-анализаторов хорошо зарекомендовали себя при анализе как простых веществ, так и различных соединений. При этом наибольшее распространение получили квадрупольные масс-анализаторы пролетного типа: квадрупольный фильтр масс (квадруполь) и монопольный масс-анализатор (монополь) [1, 2].

Для работы квадрупольного фильтра масс в автономном режиме на передвижных объектах (космических зондах, мобильных лабораториях и пр.) требуется применение высокочастотных генераторов с высокой долговременной стабильностью выходного сигнала, обеспечивающих работу масс-спектрометров в автоматическом режиме без участия операторов. Это существенно усложняет конструкцию источников питания, требующих применения соответствующих систем подстройки и коррекции питающего напряжения.

Конструкция монопольного масс-анализатора, предложенная Цаном [3], позволила устранить указанный недостаток. Однако по сравнению с квадруполем монополь имеет гораздо меньшую чувствительность, что существенно ограничивает его применение.

В настоящее время продолжаются поиски такой конструкции электродной системы, которая обеспечивала бы достижение лучших аналитических характеристик, таких как разрешающая способность и чувствительность. Для этого используются как пролетные электродные системы, так и электродные системы на базе линейных ионных ловушек. В работе [4] предложена конструкция щелевой трипольной ионной ловушки с линейным вводом, состоящей из двух секций, содержащих по три электрода цилиндрической формы каждая, расположенных симметрично. Питающее напряжение имеет достаточно сложную структуру: разные амплитуды и сдвиг фаз. Это требует сложной системы стабилизации указанных параметров. В работе [5] предлагается использовать сложные электродные системы из 6 (гексаполь), 8 (октуполь) и т. д. электродов, которые также требуют точной настройки и высокой стабильности частот и амплитуд питающего напряжения.

Решить указанные проблемы позволяет трипольный масс-анализатор [6], конструкция которого схожа с квадруполем, в которой один из гиперболических электродов заменен на уголковый, имеющий нулевой потенциал (рисунок 1). Наличие уголкового электрода позволяет реализовать в триполе режим одномерной сортировки, схожий с монопольным, при существенном увеличении чувствительности из-за большего рабочего объема анализатора.

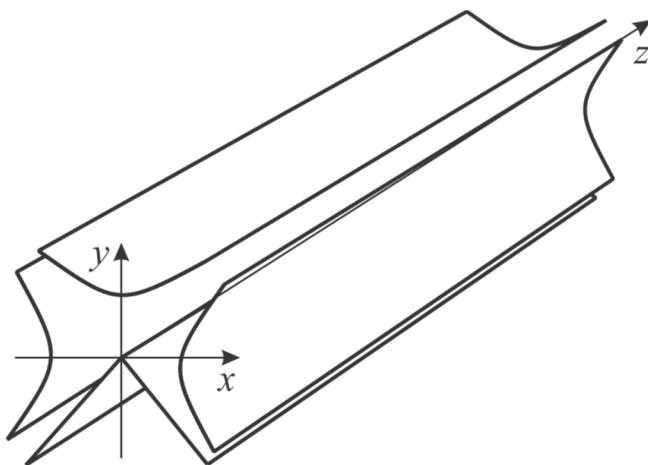


Рисунок 1 – Электродная система трипольного масс анализатора
Figure 1 – Electrode system of tripole mass analyzer

Работа любого квадрупольного масс-анализатора определяется качеством электрического поля, формируемого электродной системой. Это проявляется при работе как в первой, так и в верхних зонах совмещенной диаграммы стабильности [7, 8]. В работе [9] было проведено исследование влияния искажений электродной системы трипольного масс-анализатора на его аналитические характеристики. Однако в пролетных масс-анализаторах принципиально невозможно устранить искажения на входе и выходе электродной системы. Поэтому положение и форма входной апертуры оказывает существенное влияние на работоспособность масс-

анализаторов. В трипольном масс-анализаторе это наиболее заметно ввиду близости вершины уголкового электрода к области ввода заряженных частиц [10]. При этом перспективным является использование сложных видов входных апертур, несмотря на усложнение конструкции, по сравнению с применением входного отверстия круглой формы.

Целью данной работы являются исследование различных конфигураций формы входной апертуры в трипольном масс-анализаторе и их влияние на его аналитические характеристики.

Методика численного моделирования

Численное моделирование сортировки заряженных частиц основано на траекторном анализе их движения при импульсном питании трипольного масс-анализатора [11]. Для расчета траекторий движения заряженных частиц используется решение уравнения Хилла:

$$\frac{d^2y}{dt^2} + \psi(t)y = 0, \quad (1)$$

где y – любая из координат; $\psi(t)$ – периодическая функция с периодом T , вид которой определяется формой напряжения, питающего электроды анализатора.

При использовании импульсного питающего ВЧ напряжения уравнение Хилла (1) сводится к системам дифференциальных уравнений, описывающих движение заряженной частицы по координатам x и y (см. рисунок 1) в квадрупольном электрическом поле:

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} = \sigma\chi U_1 x \\ \frac{d^2y}{dt^2} = -\sigma\chi U_1 y \end{cases} \quad \text{при } 0 \leq t < t_1, \quad (2)$$

$$\begin{cases} \frac{d^2x}{dt^2} = -\sigma\chi U_2 x \\ \frac{d^2y}{dt^2} = \sigma\chi U_2 y \end{cases} \quad \text{при } t_1 \leq t < T, \quad (3)$$

где $\sigma = e/m$ – удельный заряд частицы; χ – геометрический параметр электродной системы, который для трипольного масс-анализатора (также, как и для квадрупольного фильтра масс) равен $\chi = 2/r_0^2$, r_0 – расстояние от центра системы до полеобразующих электродов; называемое радиусом поля; U_1 и U_2 – амплитуды положительного и отрицательного импульсов, T – период высокочастотного импульсного питающего напряжения.

Устойчивость движения заряженной частицы одновременно по двум координатам x и y определяется совмещенной диаграммой стабильности [12]. В случае применения импульсного ВЧ напряжения диаграмму стабильности строят в импульсных безразмерных координатах (a_u, q_u) , определяемых соотношениями [10]

$$\begin{aligned} a_u &= T\sqrt{\sigma\chi U_1}, \\ q_u &= T\sqrt{\sigma\chi U_2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Для решения систем дифференциальных уравнений (2) и (3), описывающих движение заряженных частиц в анализаторе, применялся численный метод Рунге-Кутты 4-го порядка, который обеспечивает высокую точность вычислений при работе с быстро изменяющимися функциями.

Результаты численного моделирования

В ходе численного моделирования работы трипольного масс-анализатора проводились расчеты массовых пиков. Считалось, что ввод ионного потока осуществляется через входное отверстие, а начальные условия для движения ионов задаются случайным образом в преде-

лах этого отверстия. Относительное время сортировки заряженных частиц составляло 50 периодов высокочастотного напряжения, подаваемого на электроды.

Исходное положение входной апертуры было принято в точке с координатами $(0, 0)$ (рисунок 2, *a*). Радиус r входного отверстия был задан равным $0,1$ от радиуса поля r_0 трипольного масс-анализатора.

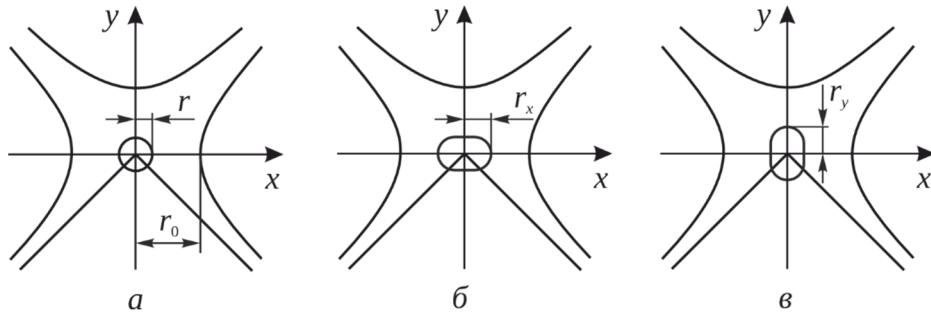


Рисунок 2 – Форма входной апертуры
Figure 2 – Entrance aperture shape

Было проведено исследование влияния изменения формы входной апертуры путем увеличения его размера r_x вдоль оси OX от $0,1r_0$ (круглое входное отверстие) до $0,5r_0$ и, соответственно, превращения входной апертуры в отверстие овальной формы (рисунок 2, *б*). Для сравнения расчеты проводились при одной и той же плотности вводимого ионного потока во всех случаях. На рисунке 3 приведены рассчитанные массовые пики для следующих значений r_x : $0,1r_0; 0,2r_0; 0,3r_0; 0,4r_0$. Здесь значения интенсивности нормированы на максимальное значение интенсивности массового пика, рассчитанного для круглой апертуры.

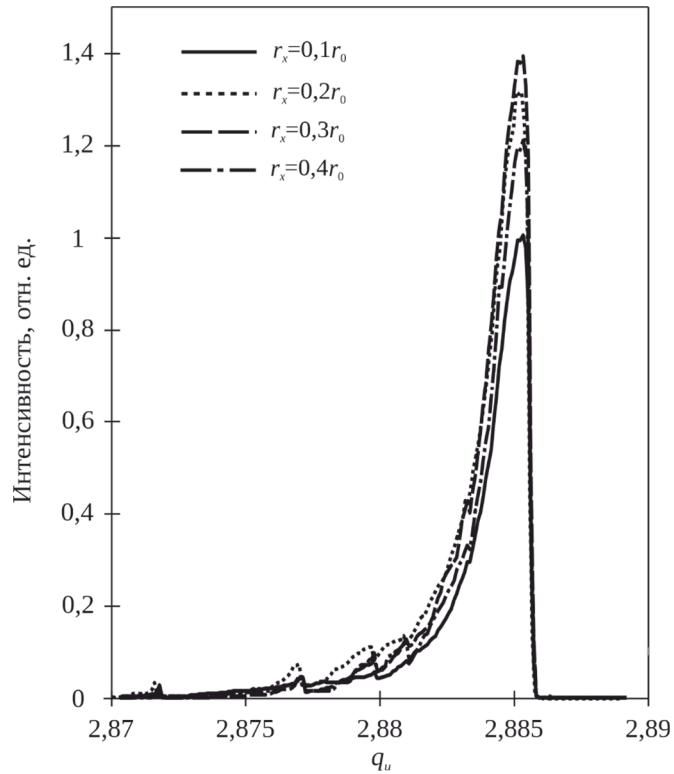


Рисунок 3 – Массовые пики при различных размерах r_x входной апертуры
Figure 3 – Mass peaks at different r_x entrance aperture sizes

Как видно из рисунка 3, форма массового пика претерпевает несущественные изменения, что подтверждается зависимостью разрешающей способности от параметра r , приведенной на рисунке 4 (сплошная линия). Разрешающая способность незначительно, не более чем на 10 %, изменяется при увеличении r .

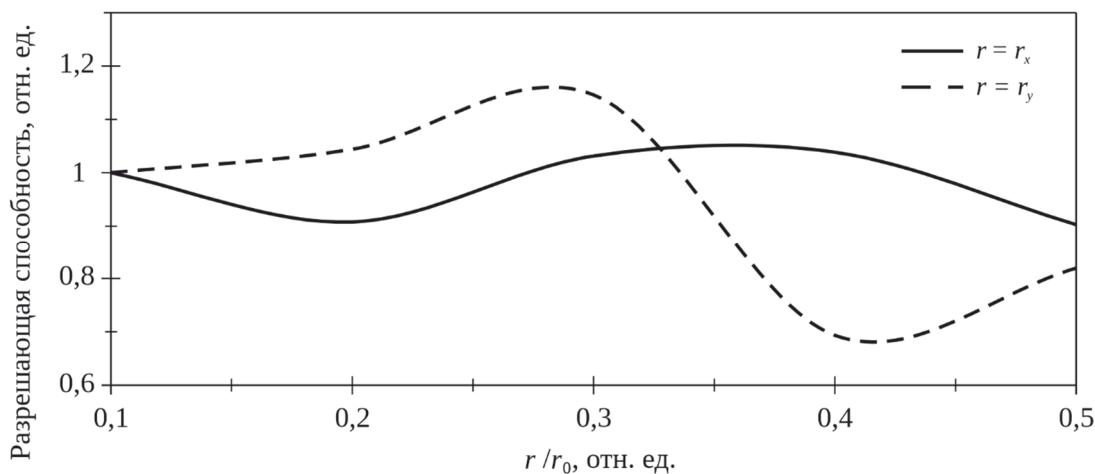


Рисунок 4 – Зависимость разрешающей способности трипольного масс-анализатора от размера r входной апертуры

Figure 4 – Dependence of resolving power of a tripole mass analyzer on the size r of input aperture

При этом изменении размера r_x входной апертуры по оси OX наблюдается увеличение интенсивности массового пика (рисунок 5, сплошная линия). Как видно из приведенной зависимости увеличение параметра r_x до $0,3r_0$ приводит к росту интенсивности массового пика практически на 40 %. При дальнейшем увеличении параметра r_x наблюдается снижение интенсивности массового пика, что, очевидно, связано с рассеянием стабильных ионов, имеющих большие начальные координаты по оси OX .

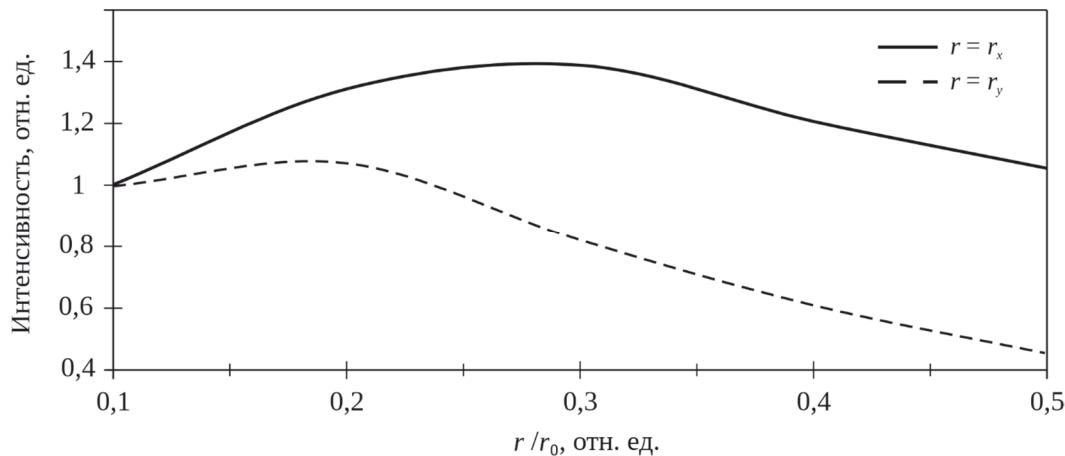


Рисунок 5 – Зависимость интенсивности массового пика трипольного масс-анализатора от размера r входной апертуры

Figure 5 – Dependence of mass peak intensity of a tripole mass analyzer on the size r of input aperture

Аналогичные расчеты были проведены и для случая использования входной апертуры в виде овального отверстия, вытянутого вдоль оси OY (рисунок 2, в). При этом его размер r_y варьировался также в пределах от $0,1r_0$ до $0,5r_0$. Полученные в этом случае массовые пики приведены на рисунке 6.

Как видно из полученных результатов, такое изменение формы входной апертуры не приводит к существенным улучшениям аналитических характеристик трипольного масс-анализатора. Наблюдается увеличение разрешающей способности (см. рисунок 4, пунктирная линия) не более чем на 15 %, а также незначительное увеличение интенсивности массового пика (см. рисунок 5, пунктирная линия). Поэтому такое изменение входной апертуры трипольного масс-анализатора оказывает несущественное влияние на аналитические характеристики прибора.

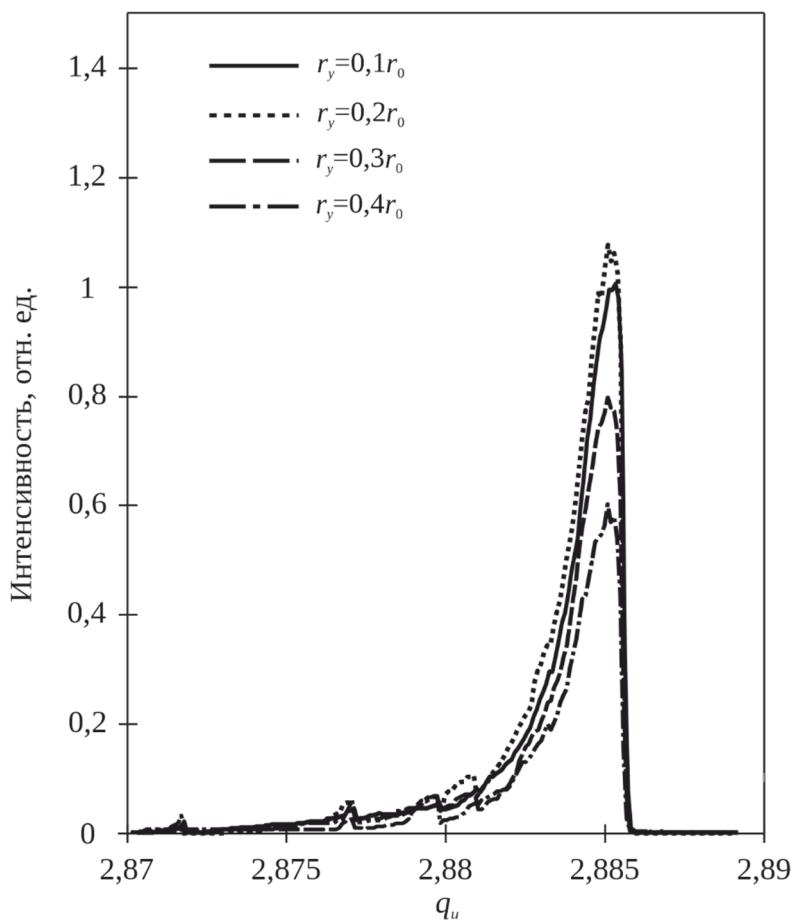


Рисунок 6 – Массовые пики при различных размерах r_y входной апертуры
Figure 6 – Mass peaks at different r_y entrance aperture sizes

Приведенные выше результаты были получены для идеального квадратичного распределения потенциала. Однако в любом пролетном квадрупольном масс-анализаторе существует область искаженного электрического поля на входе в электродную систему. Наличие этого принципиально неустранимого искажения может существенно влиять на условия сортировки заряженных частиц [1, 13]. Поэтому было проведено численное моделирование работы трипольного масс-анализатора при наличии входной переходной области, формируемой на входе в анализатор между входной диафрагмой и электродами. Диафрагма располагалась на расстоянии, равном $0,1r_0$ от торца электрода. Были проведены расчет распределения потенциала электрического поля в этой области и траекторный анализ. Результаты, полученные в этих условиях, полностью совпали с полученными в идеальном случае.

Заключение

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы. Изменение формы отверстия входной апертуры позволяет добиться улучшения некоторых параметров прибора. Наиболее оптимальными вариантами можно считать овальную форму входной апертуры трипольного масс-анализатора, вытянутую по оси OY в пределах $(0,25 \div 0,3)r_0$. При этом наблюдается увеличение интенсивности массового пика, а следовательно, и соотношение сигнал/шум масс-анализатора, на 40 % при незначительном, в пределах 10 %, изменении разрешающей способности. Дальнейшее увеличение входной апертуры вдоль оси OY не приводит к каким-либо улучшениям.

Применение вытянутого вдоль оси OY входного отверстия трипольного масс-анализатора в пределах $(0,1 \div 0,2)r_0$ приводит к незначительным улучшениям аналитических характеристик «триполя». Дальнейшее увеличение вытянутости входной апертуры вдоль оси OY существенно ухудшает разрешающую способность прибора и является нежелательным.

Библиографический список

1. **Dawson P.H.** Quadrupoles, monopoles and ion traps / P.H. Dawson, N.R. Wetten // Res. Dev. – 1969. № 19(2). P. 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. Т. 6. № 4. С. 295-301.
3. **U. von Zahn.** Monopole Spectrometer, a new Electric Field Mass Spectrometer // Rev. Sci. Instrum. 1963. Vol. 34. P. 1-4.
4. **Salazar G.A., Masujima T.** Computer Simulation of the Gap-Triple Ion Trap with Linear Injection, 3D Ion Accumulation, and Versatile Packet Ejection // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2008. Vol. 19. Issue 9. P. 1367-1374.
5. **Konenkov A.N., Douglas D.J., Konenkov N.V.** Spatial harmonics of linear multipoles with round electrodes // International Journal of Mass Spectrometry. 2010. № 289. P. 144-149.
6. **Шеретов Э.П., Дубков М.В., Карнав Т.Б., Иванов В.В. и др.** Триполь (фильтр масс с уголковым электродом) // Тезисы II съезда ВМСО «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы». – Москва, 2005. – С. 189.
7. **Дубков М.В., Бурубин М.А.** Исследование влияния составляющих высших порядков распределения потенциала на характеристики квадрупольного фильтра масс при работе во второй зоне стабильности // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2022. № 81. С. 72-80.
8. **Дубков М.В., Бурубин М.А., Иванов В.В., Ветшев К.А., Рубцова А.Д.** Исследование особенностей работы квадрупольного фильтра масс в верхней и нижней вершинах четырехугольника стабильности при наличии нелинейности электрического поля // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2023. № 86. С. 162-171.
9. **Дубков М.В., Бурубин М.А.** Влияние искажений электродной системы на аналитические характеристики трипольного масс-анализатора // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2021. № 77. С. 113-120.
10. **Дубков М.В., Бурубин М.А., Ветшев К.А., Ветшева А.Д.** Влияние условий ввода заряженных частиц на аналитические характеристики трипольного масс-анализатора // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2024. № 90. С. 144-151.
11. **Шеретов Э.П., Терентьев В.И.** Основы теории квадрупольных масс-спектрометров при импульсном питании // ЖТФ. 1972. Т. 42, В. 5. С. 953-962.
12. **Слободенюк Г. И.** Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 272 с.
13. **Дубков М.В., Иванов В.В.** Исследование зависимости коэффициента трансмиссии ионов от времени пролета краевой области анализатора // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2013. № 46-1. С. 108-115.

UDC 543.084.085: 541.12.084.085

INFLUENCE OF INPUT APERTURE SHAPE FOR TRIPOLe MASS ANALYZER ANALYTICAL CHARACTERISTICS

M. V. Dubkov, Dr. in technical sciences, 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. (in technical sciences), associate professor, RSREU, Ryazan, Russia; orcid.org/0000-0003-4465-6362, e-mail: burobin.mikhail@yandex.ru

V. V. Ivanov, Ph.D. (in technical sciences), associate professor, RSREU, Ryazan, Russia; orcid.org/0000-0002-5655-0111, e-mail: vladimir.nvi@gmail.com

K. A. Vetshev, postgraduate student, RSREU, Ryazan, Russia; orcid.org/0009-0000-7789-7520, e-mail: pro100kirik01@gmail.com

A. D. Vetsheva, postgraduate student, RSREU, Ryazan, Russia; orcid.org/0009-0004-0215-908x, e-mail: adr1999@list.ru

The influence of entrance aperture shape on the analytical characteristics of a tripole mass analyzer is investigated. Numerical modeling of tripole mass analyzer's operation is used to study the influence of en-

trance aperture's length relative to analyzer's axis on its analytical characteristics. The authors show that varying the entrance aperture's shape improves some of the instrument's parameters. Giving entrance aperture an oval shape, elongated along OX axis within $0.25 \div 0.3$ of tripole field radius, results in a 40 % increase in mass peak intensity, and consequently, signal-to-noise ratio of mass analyzer, with a minor (10 %) change in resolution. Using entrance aperture of a tripole mass analyzer elongated along OY axis leads to minor improvements in the analytical characteristics of tripole within small limits, while further increasing entrance aperture's length along OY axis significantly degrades instrument's resolution.

The aim of this work is to study various configurations of input aperture shape in a tripole mass analyzer and their influence on its analytical characteristics.

Keywords: tripole mass analyzer, inlet aperture, mass peak, resolution, mass peak intensity.

DOI: 10.21667/1995-4565-2025-94-158-165

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 kvadrupol'nyh proletnyh mass-spektrometrov (monopol', tripol', fil'tr mass). *Mass-spektrometrija*. 2009, vol. 6, no. 4, pp. 295-301. (in Russian).
3. **U. von Zahn.** Monopole Spectrometer, a new Electric Field Mass Spectrometer. *Rev. Sci. Instrum.* 1963, vol. 34, pp. 1-4.
4. **Salazar G.A., Masujima T.** Computer Simulation of the Gap-Tripole Ion Trap with Linear Injection, 3D Ion Accumulation, and Versatile Packet Ejection. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2008, vol. 19, issue 9, pp. 1367-1374.
5. **Konenkov A.N., Douglas D.J., Konenkov N.V.** Spatial harmonics of linear multipoles with round electrodes. *International Journal of Mass Spectrometry*. 2010, no. 289, pp. 144-149.
6. **Sheretov E.P., Dubkov M.V., Karnav T.B., Ivanov V.V. i dr.** Tripol' (fil'tr mass s ugolkovym jel-ektrodom). *Tezisy II S#ezda VMSO «Mass-spektrometrija i ee prikladnye problemy»*, Moskva. 2005, p. 189.
7. **Dubkov M.V., Burobin M.A.** Issledovanie vlijanija sostavljaushhih vysshih porjadkov raspredelenija potenciala na harakteristiki kvadrupol'nogo fil'tra mass pri rabote vo vtoroj zone stabil'nosti. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2022, no. 81, pp. 72-80. (in Russian).
8. **Dubkov M.V., Burobin M.A., Ivanov V.V., Vetshev K.A., Rubcova A.D.** Issledovanie osobennostej raboty kvadrupol'nogo fil'tra mass v verhnej i nizhnej vershinah chetyrehugol'nika stabil'nosti pri nali-chii nelinejnosti jelektricheskogo polja. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2023, no. 86, pp. 162-171. (in Russian).
9. **Dubkov M.V., Burobin M.A.** Vlijanie iskazhenij jelektrodnoj sistemy na analiticheskie harakteristiki tripol'nogo mass-analizatora. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2021, no. 77, pp. 113-120. (in Russian).
10. **Dubkov M.V., Burobin M.A., Vetshev K.A., Vetsheva A.D.** Vlijanie uslovij vvoda zarjazhennyh chastic na analiticheskie harakteristiki tripol'nogo mass-analizatora. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2024, no. 90, pp. 144-151. (in Russian).
11. **Sheretov E.P., Terent'ev V.I.** Osnovy teorii kvadrupol'nyh mass-spektrometrov pri impul'snom pitanii. *ZhTF*. 1972, vol. 42, issue 5, pp. 953-962. (in Russian).
12. **Slobodenjuk G.I.** *Kvadrupol'nye mass-spektrometry*. Moscow: Atomizdat. 1974. 272 p. (in Russian).
13. **Dubkov M.V., Ivanov V.V.** Issledovanie zavisimosti koeficiente transmissii ionov ot vremeni proleta kraevoj oblasti analizatora. *Vestnik Rjazanskogo gosudarstvennogo radiotekhnicheskogo universiteta*. 2013, no. 46-1, pp. 108-115. (in Russian).