

Моделирование квадрупольного фильтра масс с импульсным питанием в высоких областях стабильности для минимизации полиатомных интерференций

© А.И. Иванов^{1,2}

¹ Рязанский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова,
390026 Рязань, Россия

² Рязанский государственный университет им. С.А. Есенина,
390000 Рязань, Россия
e-mail: sasha9182-2015@yandex.ru

Поступило в Редакцию 20 января 2026 г.

В окончательной редакции 17 мая 2026 г.

Принято к публикации 31 мая 2026 г.

Созданы модели цифровых квадрупольных масс-анализаторов с гиперболическими и цилиндрическими электродами путем численного интегрирования уравнений движения ионов. Рассчитаны диаграммы высоких областей стабильности, контуры пропускания и глубины потенциальных ям при разной скважности импульса прямоугольной формы, исследованы характеристики квадрупольного фильтра масс. Выяснено, что работа в одномерных зонах стабильности при отсутствии постоянного напряжения, подаваемого на электроды фильтра масс, характеризуется высокой разрешающей способностью (от 550 до 12 500) и относительно малой глубиной потенциальных ям для асимметричных импульсных сигналов. Однако функционирование квадрупольного масс-анализатора в высоких областях стабильности сопровождается снижением диапазона масс, акцептанса и пропускания. Несмотря на недостатки, одномерные острова устойчивости могут быть успешно использованы для устранения изобарических многоатомных интерференций, возникающих в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

Ключевые слова: квадрупольный фильтр масс, асимметричный прямоугольный импульс, гиперболические и цилиндрические электроды, уравнения движения ионов, диаграмма стабильности, контур пропускания, глубина потенциальной ямы, разрешающая способность, коэффициент пропускания, спектральные интерференции.

DOI: 10.61011/JTF.2026.11.63789.7-26

Введение

Несмотря на то что квадрупольные фильтры масс (КФМ) уже достаточно давно и активно используются в масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) [1,2], ограничения разрешающей способности, характерные для данных приборов, приводят к возникновению полиатомных, многозарядных и изобарических спектральных интерференций, заключающихся в перекрытии пиков ионов с близкими отношениями массы к заряду m/z [1,3,4]. Предотвращение таких нежелательных эффектов отчасти возможно благодаря применению помещенных перед фильтром масс реакционно-коллизонных ячеек [1], которые либо изменяют массу аргоновых и многоатомных ионов за счет взаимодействия и химических реакций с буферным газом, либо снижают их кинетическую энергию при столкновении с молекулами газа [5–8]. Дополнением к способам подавления масс-спектральных интерференций является расположение перед коллизонной ячейкой еще одного КФМ, т.е. в этом случае работают с tandemным масс-спектрометром на основе тройного квадрупольного (термин не всегда правильно описывает ситуацию, поскольку ячейка может включать в себя мультиполи более высо-

кого порядка), что значительно улучшает количественный анализ веществ с помощью ИСП-МС [9–12]. Однако проблема заключается в том, что все эти приборы, а также масс-анализаторы с высоким разрешением, такие как магнитный секторный с двойной фокусировкой [13,14], хотя и позволяют значительно уменьшить влияние спектральных помех, но являются сложным и дорогостоящим оборудованием [1].

Повышение разрешающей способности при исследованиях посредством метода ИСП-МС возможно благодаря работе с КФМ в высоких областях стабильности, что и было ранее изучено авторами публикации [15], в частности, для четвертой зоны устойчивости. Несмотря на это, коммерческие фильтры масс в основном работают в первой области при управлении синусоидальным сигналом [1]. Причина заключается в том, что высокие зоны стабильности хотя и обеспечивают большое разрешение, однако характеризуются снижением акцептанса и пропускания, а также значительной величиной питающего напряжения, что усложняет работу с этими приборами [1,15–21]. Тем не менее и в настоящее время продолжают теоретические и экспериментальные исследования высоких зон устойчивости КФМ и ионных ловушек [22].

Другим способом повышения разрешающей способности и снижения потерей ионов является применение сигналов прямоугольной формы в качестве питающих напряжений квадрупольных приборов [23–26]. Ионная ловушка и КФМ, работающие с такой радиочастотной волной, обычно называются цифровыми и позволяют варьировать рабочий цикл, а также избавляют от некоторых недостатков, присущих КФМ с синусоидальным напряжением. Цифровые фильтры масс и ловушки, а также теоретические основы их работы [25,26], в том числе в высоких зонах устойчивости, в настоящее время активно развиваются, поэтому исследования в данной области крайне актуальны.

Цель настоящей работы — проанализировать характеристики квадрупольных фильтров масс, управляемых асимметричной по времени прямоугольной волной, в высоких областях стабильности на предмет снижения многоатомных интерференций, возникающих при использовании ионных источников с индуктивно связанной плазмой; сравнить пропускание гиперболических и цилиндрических электродов в формируемых прямоугольным сигналом полосах. Стоит отметить, что в данной работе применяется численное интегрирование уравнений движения, тогда как в работе [1] использовался матричный метод для анализа характеристик квадрупольного масс-анализатора. Кроме того, там не изучалось поведение КФМ с круглыми электродами в высоких зонах устойчивости, а также влияние скважности сигнала на глубину потенциальной ямы.

Достижение поставленной цели возможно, если решить ряд задач: ввести уравнения движения ионов в полях, генерируемых гиперболическими и цилиндрическими электродами, на которые подают прямоугольный импульс с разным рабочим циклом; найти их численные решения; построить диаграммы высоких областей стабильности; рассчитать контуры пропускания для идеальных и круглых электродов при разных значениях скважности сигнала; получить зависимости глубины потенциальной ямы от параметра q .

В настоящей работе применяются следующие методы исследования: анализ и синтез литературы, вычислительный эксперимент, математическое моделирование, обработка и интерпретация полученных данных.

1. Прямоугольный сигнал и распределение потенциала

В настоящей работе изучается квадрупольный фильтр масс, управляемый симметричной по амплитуде и асимметричной по времени (регулируется параметром, называемым скважностью) прямоугольной радиочастотной волной (рис. 1), форма которой описывается периодической функцией f , зависящей от безразмерного време-

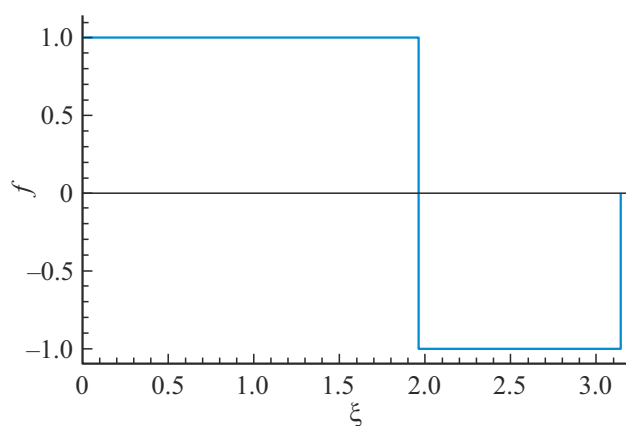


Рис. 1. Асимметричный по времени прямоугольный сигнал со скважностью $d = 0.625$, безразмерными амплитудами $V^+ = 1$, $V^- = -1$ и периодом π .

ни ξ [1,26]:

$$f(\xi) = \begin{cases} 1, & 0 \leq \xi \leq \pi d, \\ -1, & \pi d \leq \xi \leq \pi, \end{cases} \quad (1)$$

где $\xi = \Omega t/2$, $\Omega = 2\pi/T$ — циклическая частота сигнала, T — его период, d — скважность, t — время. При этом величина высокочастотного (ВЧ) импульсного напряжения $V(t)$ равна произведению значения функции (1) и реальной амплитуды V_0 , измеряемой в вольтах, [V], а распределение квадрупольного потенциала во времени и пространстве [27] определяется как

$$\varphi(x, y, t) = \frac{x^2 - y^2}{r_0} [U + V(t)],$$

где x, y — поперечные координаты КФМ (потенциал φ не зависит от продольной координаты z), $\pm[U + V(t)]$ — комбинация постоянного и переменного потенциала на поперечных электродах КФМ, а r_0 — радиус рабочего поля (вписанной между электродами окружности) [19].

Применение асимметричного импульсного питания (1) приводит к изменению потенциала оси квадрупольного поля, следовательно, транспортной энергии ионов, а также разрешения КФМ [25,26].

2. Уравнения движения ионов

С учетом формы импульса напряжения (1) уравнения движения ионов в идеальном квадрупольном поле являются уравнениями Хилла [25,26]:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + [a + 2qf(\xi - \xi_0)]x = 0, \quad (2)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} - [a + 2qf(\xi - \xi_0)]y = 0, \quad (3)$$

где ξ_0 — начальная фаза влета ионов в ВЧ-поле, a, q — безразмерные параметры уравнения Матве [28]:

$$a = \frac{8zeU}{m\Omega^2 r_0^2}, \quad q = \frac{4zeV_{\text{eff}}}{m\Omega^2 r_0^2} = \frac{16zed(1-d)V_0}{m\Omega^2 r_0^2}. \quad (4)$$

Здесь ze — заряд иона с учетом кратности ионизации z , m — масса иона, V_{eff} — эффективная амплитуда импульсного сигнала (среднее значение суммы гармоник ряда Фурье) и U_0 — потенциал оси квадруполя (нулевой член разложения функции $f(\xi)$ в ряд Фурье) [25,26]:

$$U_0 = \frac{V_0}{\pi} \int_0^\pi f(\xi) d\xi = (2d-1)V_0,$$

$$V_{\text{eff}} = \frac{V_0}{\pi} \int_0^\pi |f(\xi) - U_0| d\xi = 4d(1-d)V_0.$$

Если при создании фильтра масс используются цилиндрические электроды, что упрощает процесс изготовления прибора и снижает его стоимость, то система уравнений движения ионов (2),(3) преобразуется к виду [25,27]:

$$\frac{d^2x}{d\xi^2} + \left[\frac{a}{2} + qf(\xi - \xi_0) \right] \times \text{Re} \left[\frac{\partial}{\partial x} \sum_{k=0}^3 A_{4k+2}(x + iy)^{4k+2} \right] = 0, \quad (5)$$

$$\frac{d^2y}{d\xi^2} + \left[\frac{a}{2} + qf(\xi - \xi_0) \right] \times \text{Re} \left[\frac{\partial}{\partial y} \sum_{k=0}^3 A_{4k+2}(x + iy)^{4k+2} \right] = 0. \quad (6)$$

Круглые электроды генерируют пространственные гармоники электрического поля, описываемые комплексным потенциалом $\Phi(z)$ [25,27]:

$$\Phi(z) = A_2 z^2 + A_6 z^6 + A_{10} z^{10} + A_{14} z^{14} + \dots, \quad (7)$$

где A_k — это амплитуды пространственных гармоник [19], $z = x + iy$ — комплексная координата.

3. Анализ диаграмм высоких областей стабильности

Работа в высоких областях квадрупольного фильтра масс с источником ионов с индуктивно связанной плазмой является выгодной, даже несмотря на ряд недостатков, поскольку позволяет повысить разрешающую способность до величины, необходимой для избавления от возникающих изобарических интерференций. К тому же для работы в высоких зонах устойчивости полезно применять tandemную масс-спектрометрию с целью удаления ненужных ионов, стабильных в низких областях, а эти инструменты, в свою очередь, активно используются и при работе с ионными источниками в индуктивно связанной плазме [1].

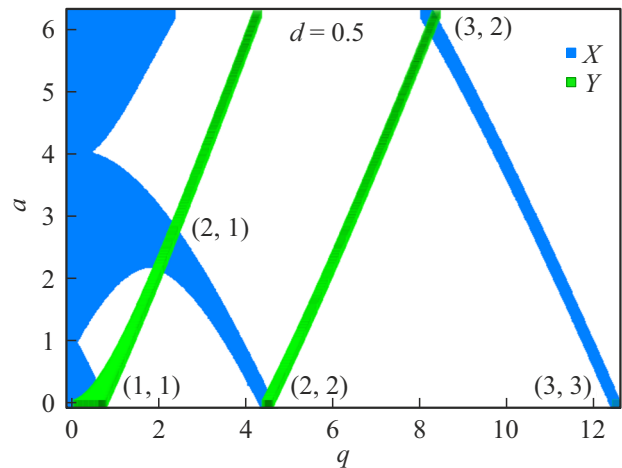


Рис. 2. Общая диаграмма стабильности для симметричного прямоугольного импульса со скважностью $d = 0.5$ (для $a < 0$ и $q < 0$ картина симметрична данной).

Для анализа работы цифрового квадрупольного фильтра масс были построены зоны стабильности на плоскости a, q -параметров для случая идеального поля (рис. 2) для x -, y -координат. Одномерная рабочая область стабильности ($a = 0$) получается наложением зон стабильности для двух поперечных координат КФМ.

Траектория иона устойчива в точке (a, q) при условии, что след матрицы монодромии $|m_{11} + m_{22}| < 2$, где m_{11} и m_{22} — координата и скорость иона за период π при начальных условиях $(0, 1)$ и $(1, 0)$ соответственно [28]. При построении общей диаграммы это условие проверяется отдельно для каждой координаты. Для вычислений применялась система компьютерной алгебры Wolfram Mathematica.

На рис. 2 изображены пять пронумерованных областей стабильности для прямоугольного сигнала со скважностью $d = 0.5$ (симметричный сигнал) — $(1, 1)$, $(2, 1)$, $(2, 2)$, $(3, 2)$, $(3, 3)$, в которых первая цифра обозначает зону устойчивости по координате x , вторая — по y .

Одномерные узкие полосы пропускания Δq расположены вдоль оси q [25,26]. В частности, в настоящей работе вызывает интерес полоса, которая создается областью $(3, 3)$ при $d = 0.5$ и $a = 0$ (рис. 3, а). Для высоких областей стабильности Δq постепенно уменьшается, приводя к росту разрешения $R = m/\Delta m = q/\Delta q$.

При значениях скважности d , отличных от 0.5, диаграммы стабильности изменяются по своей форме и теряют симметрию, что оказывает влияние на разрешающую способность [25]. Из них наиболее интересными областями являются следующие: $(3, 2)$ при $d = 0.625$; $(3, 1)$ для $d = 0.835$; $(4, 1)$ при $d = 0.875$ (рис. 3, б–д, соответственно).

Видно, что зоны стабильности при отличающихся значениях скважности могут приближенно принимать вид либо треугольника, либо четырехугольника. Кроме

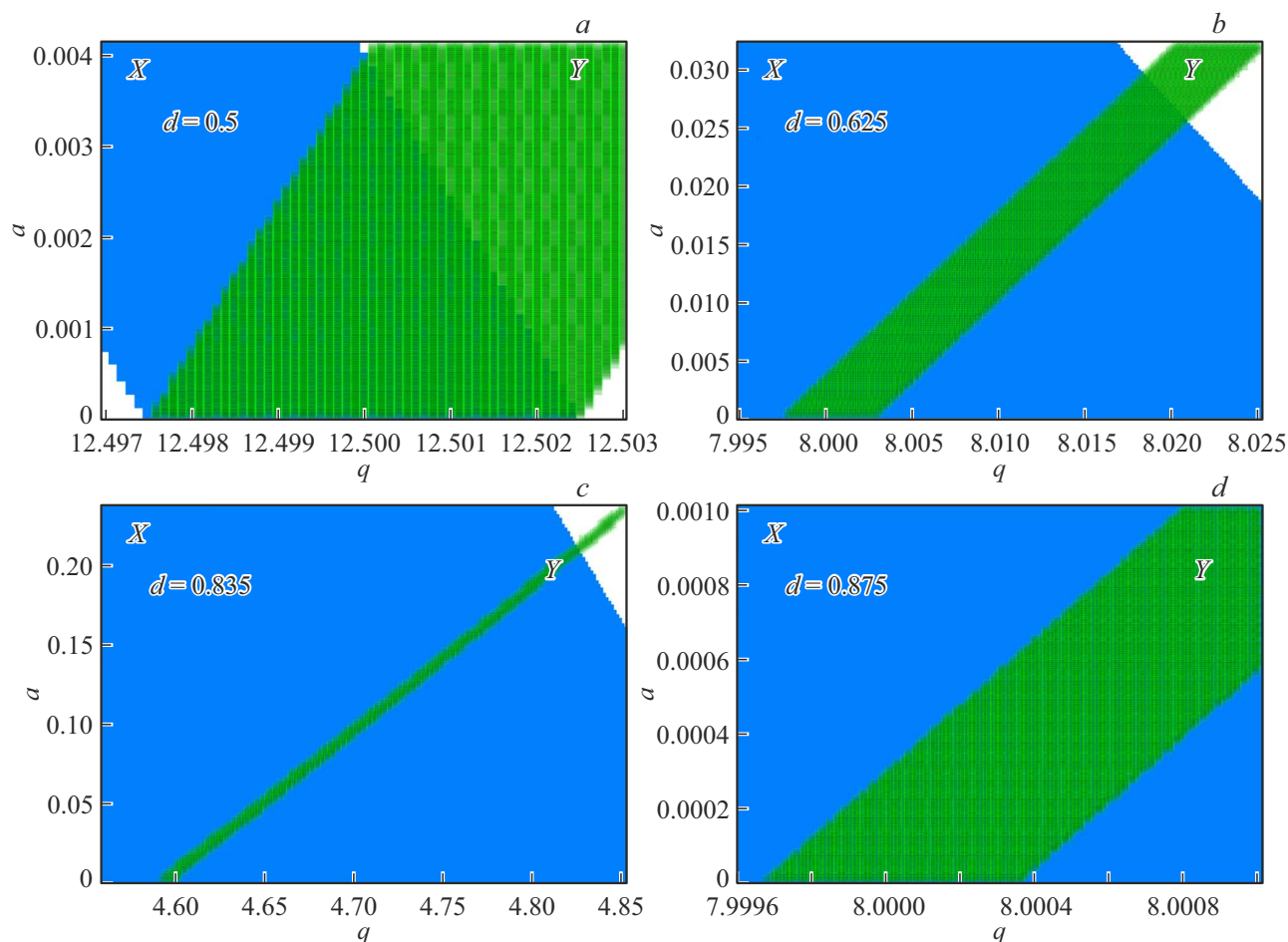


Рис. 3. Диаграммы высоких областей стабильности при разных значениях скважности: $d = 0.5, 0.625, 0.835, 0.875$.

того, меняется ширина самой полосы пропускания. Поэтому в работе [1] была составлена таблица, в которой указаны следующие характеристики: введенное Рейли и др. название области стабильности [1,23,29], скважность, величина параметра q в середине полосы, разрешающая способность. Так, согласно [1] и рис. 3 данной работы, величина разрешающей способности варьируется приблизительно от 550 в области (3, 1) при $d = 0.835$, $q = 4.59$ до 12 500 для (4, 1) при $d = 0.875$, $q = 8.00$, что позволяет выбирать полосу пропускания для конкретной задачи. В других двух областях можно получить следующие характеристики: $R \approx 1500$ в области (3, 2) при $d = 0.625$, $q = 8.00$; $R \approx 2500$ при $d = 0.5$ для зоны (3, 3) с $q = 12.50$.

Кроме того, из графиков зависимостей $\Delta q(d)$ и $R(d)$ следует, что ширина полосы пропускания Δq снижается примерно от 0.0120 до 0.0065 при увеличении скважности d от 0.826 до 0.840 (рис. 4, а). Практически двукратное уменьшение ширины полосы приводит к пропорциональному росту разрешающей способности (рис. 4, б).

Таким образом, цифровой фильтр масс обеспечивает возможность изменения рабочего цикла прямоугольно-

го сигнала, что способствует простому сканированию ионов по массам, перемещению между областями стабильности, повышению разрешения и снижению рабочего напряжения, что отличает этот тип КФМ от работающего с синусоидальной волной. Однако ряд областей устойчивости, которые здесь не упомянуты, может быть недоступен для работы на практике, поскольку имеются ограничения генератора сигналов по точности значения скважности, а также не до конца исследована производительность фильтров масс с прямоугольным импульсом [1].

4. Моделирование массовых пиков

4.1. Параметры для построения контуров пропускания квадрупольного фильтра масс в высоких областях стабильности

Исследование контуров пропускания (массовых пиков) КФМ при работе с асимметричной по времени прямоугольной волной в вышеописанных одномерных островах стабильности проводилось с целью анализа разрешающей способности и доли прошедших ионов, а

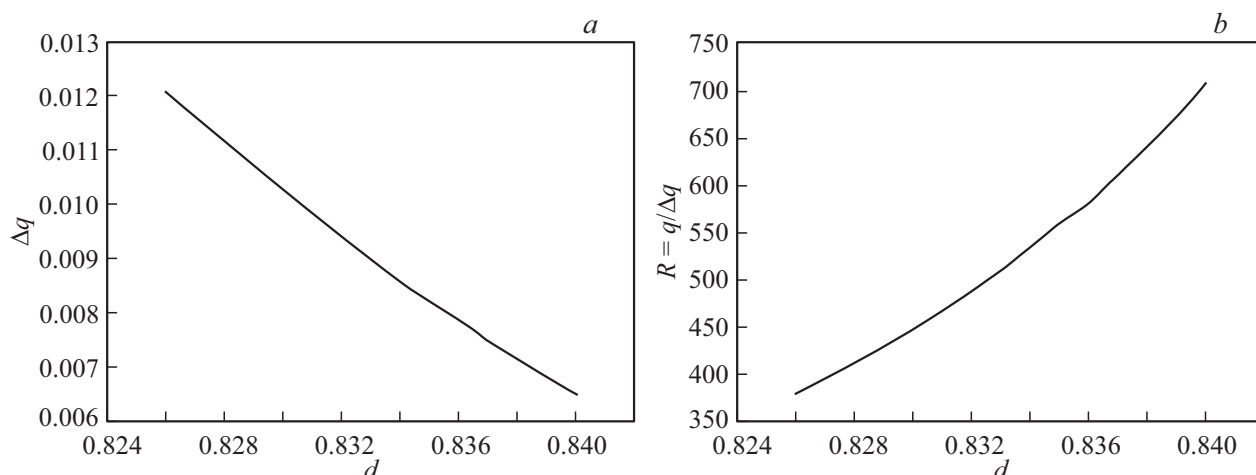


Рис. 4. Зависимости ширины полосы пропускания Δq (a) и разрешающей способности R (b) от величины скважности $d = 0.826\text{--}0.840$.

также влияния этих зон на разделение ионов близких масс посредством КФМ в ИСП-МС. Таковыми могут быть дублеты ($^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{31}\text{P}^+$), ($^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{56}\text{Fe}^+$), ($^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{80}\text{Se}^+$) [1]. Кроме того, построение контуров позволило сравнить пропускание КФМ с гиперболическими и цилиндрическими электродами, на которые подается этот тип сигнала при работе в высоких областях стабильности.

Все расчеты, способствующие выполнению данного исследования, произведены средствами языка программирования Wolfram. Построение контуров пропускания возможно за счет нахождения численного решения дифференциальных уравнений движения ионов (2), (3) или (5), (6) методом Рунге–Кутты [30], который входит в состав пакета Mathematica. При этом начальные координаты ионов заданы нормальным случайным распределением (по закону Гаусса) с одинаковыми дисперсиями по обеим координатам $\sigma_x = \sigma_y = 0.01r_0$, а скорости по поперечным координатам — максвелловским распределением [22], при котором дисперсия определена формулой

$$\sigma_v = \frac{1}{\pi r_0 f} \sqrt{\frac{2kT}{m}}, \quad (8)$$

где $f = \Omega/2\pi$ — частота квадрупольного ВЧ-поля, k — постоянная Больцмана, T — ионная температура [22]. Например, при $r_0 = 5\text{ mm}$, $f = 1\text{ MHz}$, $T = 300\text{ K}$ для иона димера аргона $^{40}\text{Ar}_2^+$ с массой $m \approx 80\text{ Da}$ дисперсия скоростей (8) составляет $\sigma_v = 0.0159$. Случайные значения начальных фаз влета ξ_0 определяются исходя из равномерного распределения на интервале $(0, \pi)$.

Массовый пик представляется в виде графика зависимости доли ионов T , прошедших через квадруполь и достигнувших детектора, от параметра q , определенного в выражении (4) [21]. В данном случае контуры рассчитываются в одномерных областях стабильности. Для анализа контуров пропускания КФМ с гиперболическими и цилиндрическими электродами время сор-

тировки ионов n в основном было выбрано равным 10 периодам ВЧ-поля, а число траекторий на точку зависимости $T(q)$ составило $N = 10\,000$ (кроме области (3, 1) для $d = 0.835$). Остальные характеристики указаны выше. При этом параметр линии сканирования $\lambda = 0$, поскольку на электродах отсутствует постоянное напряжение U , следовательно, $a = 2\lambda q = 0$. Параметр q выбирается в зависимости от острова стабильности, в котором происходит работа, и скважности d . Для электродов круглого сечения q зависит еще и от отношения их радиуса r к радиусу вписанной между ними окружности r_0 [25,27].

4.2. Исследование массовых пиков КФМ при работе в одномерных островах стабильности

Анализ массовых пиков проводился для всех четырех одномерных островов, формируемых различными значениями скважности d . Первой в порядке возрастания разрешающей способности является зона (3, 1) для $d = 0.835$ (рис. 5).

Пики острова (3, 1), характеризуемого $R \approx 550$, были вычислены при времени интегрирования уравнений $n = 5$ периодов поля и $N = 1000$ траекторий на точку контура $T(q)$, что отличает эту область от остальных по методам исследования. Всего было построено 7 контуров для этой зоны, один из которых получен для идеального поля (т.е. при использовании электродов гиперболического сечения), остальные — при разных соотношениях между r и r_0 ($\eta = r/r_0$ меняется от 1.110 до 1.145). Видно, что из построенных массовых пиков только у идеального контура координата q его вершины совпадает с центром одномерной области стабильности $q = 4.59$, тогда как другие пики сдвигаются в сторону меньших масс (по крайней мере это выполняется с $\eta = 1.110$, а контуры для меньших значений здесь не

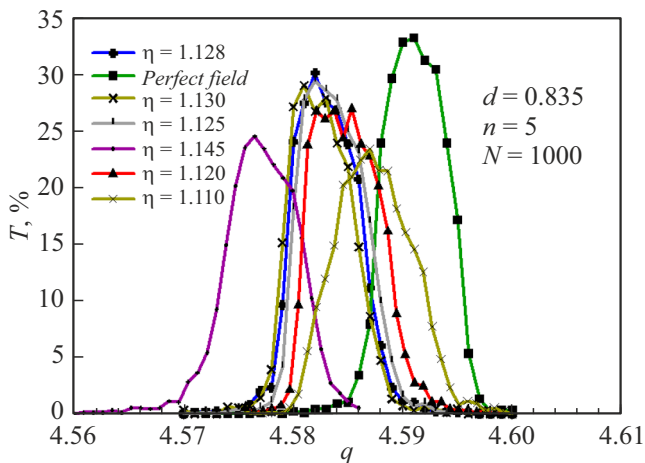


Рис. 5. Контурсы пропускания для гиперболических (идеальное поле) и цилиндрических (с разными геометрическими параметрами $\eta = r/r_0$ от 1.110 до 1.145) электродов в области (3, 1) при $d = 0.835$, $a = 0$, $n = 5$, $N = 1000$.

изображены), причем большим значениям η соответствует больший сдвиг. При этом коэффициент пропускания T в данном случае поддерживается на достаточном уровне (около 33 % для идеального поля) и сильно не падает при использовании круглых электродов, достигая минимального значения в 23 % при $\eta = 1.110$.

Наличие дополнительных пространственных гармоник приводит к искажению формы контура и его сдвигу по оси q . В большинстве случаев происходит уширение массового пика (хотя возможна и обратная ситуация, однако при этом все равно проявляются так называемые „хвосты“, ограничивающие чувствительность КФМ [27]), что влечет за собой некоторое снижение разрешающей способности. Так, контур для гиперболических электродов в одномерном острове (3, 1) при $d = 0.835$ имеет $R_{0.5} \approx 612$, тогда как для круглых стержней с $\eta = 1.110$ разрешение на уровне 50 % снижается до 504, т.е. практически на 18 %. Это может оказывать негативное влияние на разделение массовых пиков некоторых изобарических ионов.

Далее были исследованы контурсы (рис. 6) при работе в полосе пропускания (3, 2) для $d = 0.625$ с $R \approx 1500$. Как уже было указано выше, для построения пика время интегрирования составляло $t = 10\pi$, число траекторий на точку $N = 10000$. Из 8 контуров 7 построены для стержней круглого сечения с $\eta = r/r_0$ от 1.100 до 1.128. Здесь опять же массовые пики сдвигаются по оси q относительно идеального, причем контур для значений $\eta = 1.104 - 1.105$ совпадает с таковым для гиперболических электродов, только уширен и, следовательно, обеспечивает меньшее разрешение. Стоит отметить, что контурсы с меньшими значениями η сдвинуты в область больших масс, с большими — в область меньших. Коэффициент пропускания в области (3, 2) для идеального контура составляет приблизительно 23 %, причем

может в несколько раз упасть для круглых стержней (например, до 8 % для $\eta = 1.100$). Разрешающая способность $R_{0.5}$ падает с 1698 (идеальный контур) до 1544 (пик с $\eta = 1.128$).

Полоса пропускания (3, 3), формируемая сигналом со скважностью $d = 0.5$, имеет разрешение $R \approx 2500$. Для этого случая были построены идеальный контур и 4 пика для цилиндрических электродов (рис. 7). Здесь нет принципиальных отличий от предыдущих картин, а массовый пик при $\eta = 1.104$ снова совпадает по оси q с идеальным контуром. При этом комплексный потенциал (7) в данном случае определяется как

$$\Phi(z) = 0.999982z^2 + 0.002763z^6 - 0.002402z^{10} - 0.000313z^{14} - \dots \quad (9)$$

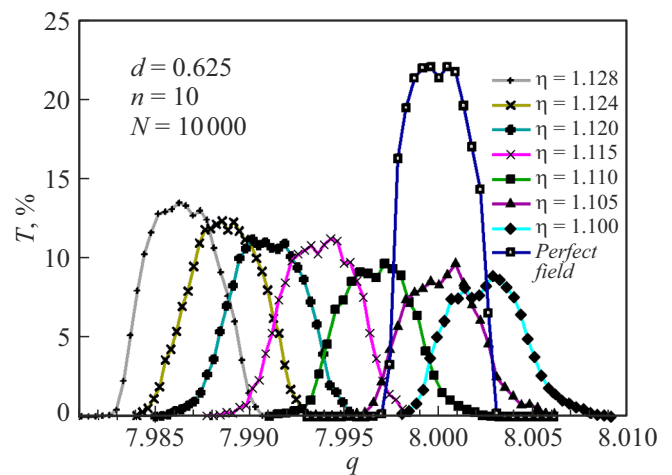


Рис. 6. Контурсы пропускания для гиперболических (идеальное поле) и цилиндрических (с разными геометрическими параметрами $\eta = r/r_0$ от 1.100 до 1.128) электродов в области (3, 2) при $d = 0.625$, $a = 0$, $n = 10$, $N = 10000$.

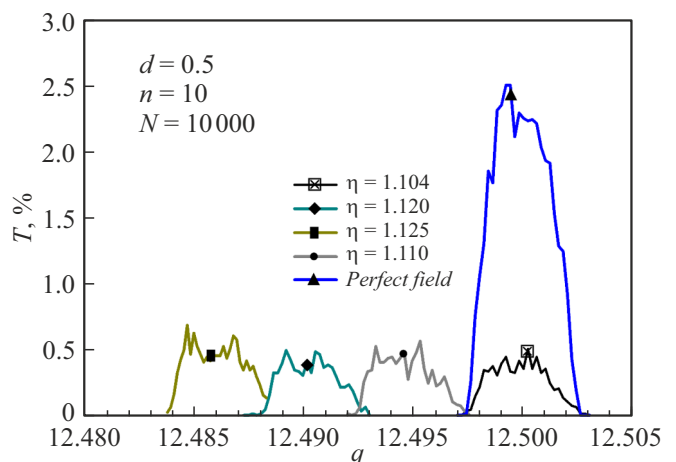


Рис. 7. Контурсы пропускания для гиперболических (идеальное поле) и цилиндрических (с разными геометрическими параметрами $\eta = r/r_0$ от 1.104 до 1.125) электродов в области (3, 3) при $d = 0.5$, $a = 0$, $n = 10$, $N = 10000$.

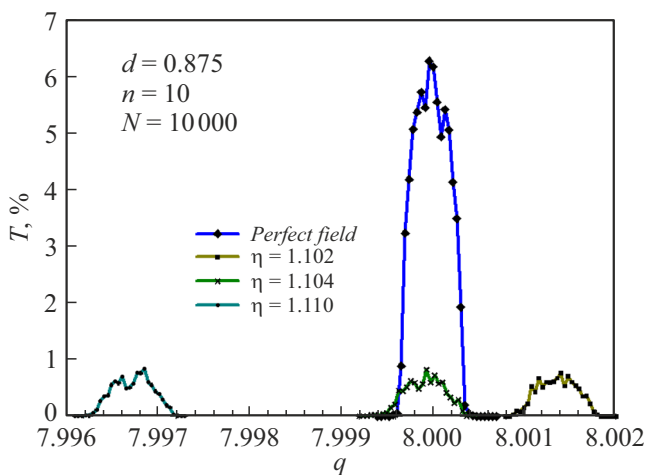


Рис. 8. Контуры пропускания для гиперболических (идеальное поле) и цилиндрических (с разными геометрическими параметрами $\eta = r/r_0$ от 1.102 до 1.110) электродов в области (4, 1) при $d = 0.875$, $a = 0$, $n = 10$, $N = 10\,000$.

Причина совпадения контуров по оси q заключается в том, что $A_2 \approx 1$, как видно из формулы (9).

Коэффициент пропускания в данной области достаточно низок — около 2.5% для идеального контура. При этом для круглых электродов пропускание сильно снижается — примерно в 4–5 раз. Разрешающая способность для идеального контура составляет $R_{0.5} \approx 3470$, а для пика, формируемого цилиндрическими стержнями с $\eta = 1.110$, достигает $R_{0.5} \approx 3330$, т.е. уменьшается всего на 4%.

Полоса (4, 1) при $d = 0.875$, $a = 0$ является очень узкой, поэтому работа в ней приводит к большой величине разрешения, которое составляет примерно 12 500. В ней построены 3 контура для круглых электродов (рис. 8). Сильных отличий здесь опять же нет, идеальный контур по вышеописанным причинам снова совпадает с пиком для круглых стержней с $\eta = 1.104$.

Пропускание для идеальных электродов в (4, 1) относительно низкое — порядка 6.5%, однако все равно выше, чем в области (3, 3) при $d = 0.5$. Применение круглых электродов значительно снижает пропускание — примерно до 1%. Однако разрешение на уровне 50% снижается всего лишь на 5% — с 14 035 для идеальных электродов до 13 335 при $\eta = 1.102$. При этом для некоторых значений η пики настолько узкие, что разрешающая способность практически не падает по сравнению с идеальным контуром, а для $\eta = 1.104$ даже возрастает.

5. Анализ потенциальных ям в высоких областях стабильности

Для построения потенциальных ям при разных значениях скважности (рис. 9) и определения их глубины

применялся подход Рейли и Брабека, описанный в работе [31]. Зависимость относительной глубины потенциальной ямы D/V (где D — глубина ямы, V — амплитуда переменного напряжения) от параметра q представлена в виде формулы

$$\frac{D}{V} = -\frac{1}{2\pi^2 q} \left[\arccos \left(\frac{|m_{11} + m_{22}|}{2} \right) \right]^2. \quad (10)$$

Выражение (10) основано на предположении, что спектр колебаний ионов при рассмотрении модели эффективного потенциала и применении матричного метода решения уравнений движения описывается только фундаментальной частотой $\beta\Omega/2$, где β — параметр стабильности [31].

Для каждого из 4 рассматриваемых значений скважности построено по 2 зависимости глубин потенциальных ям для поперечных направлений x (сплошная линия на рис. 9) и y (пунктирная линия). Все полученные графики $D/V(q)$ соответствуют диаграммам стабильности. При $d = 0.5$ сигнал полностью симметричен, координаты и скорости для разных начальных условий за период колебаний π (след матрицы) по обоим направлениям совпадают, поэтому и зависимости глубин по осям x , y одинаковые. Для других значений скважности спектры колебаний отличаются (зависимости $\beta_x(q)$ и $\beta_y(q)$ разные), по этой причине $D/V(q)$ по поперечным направлениям не совпадают. Так, зависимости глубины ямы от параметра Маттье q имеют меньший разброс значений по оси q для направления y при $d = 0.625$ в (3, 2), 0.835 в (3, 1) и 0.875 в (4, 1), а при $d = 0.835$ зависимость для y (координата q_m , соответствующая максимальной глубине ямы, приблизительно составляет 4.59) еще и сдвинута относительно $D_x/V(q)$, у которой $q_m \approx 4.48$.

Максимальные относительные глубины ям D_m/V для обеих координат при одном значении скважности практически совпадают, однако отличаются для разных d . Наибольшую глубину имеет яма для области (3, 1) при $d = 0.835$ — примерно 0.028. Затем идут области (3, 2) и (4, 1) при $d = 0.625$ и 0.875 соответственно (они имеют приблизительно одинаковую глубину $D_m/V \approx 0.016$). Минимальную глубину из всех имеет яма для области (3, 3) при $d = 0.5$ ($D_m/V \approx 0.010$, т.е. почти в 3 раза меньше максимальной). При этом физический смысл глубины потенциальной ямы заключается в том, что она определяет максимальную величину кинетической энергии ионов, способных пройти через фильтр масс без нейтрализации на электродах [31]. Следовательно, данная величина связана и с акцептансом КФМ. Получается, что наибольший диапазон доступных для пролета скоростей ионов наблюдается в зоне (3, 1) при скважности $d = 0.835$, минимальный — в полосе (3, 3) при $d = 0.5$. Кроме того, стоит отметить, что прямоугольная волна обычно дает большую глубину потенциальной ямы по сравнению с обычным КФМ, работающим с синусоидальным сигналом [1].

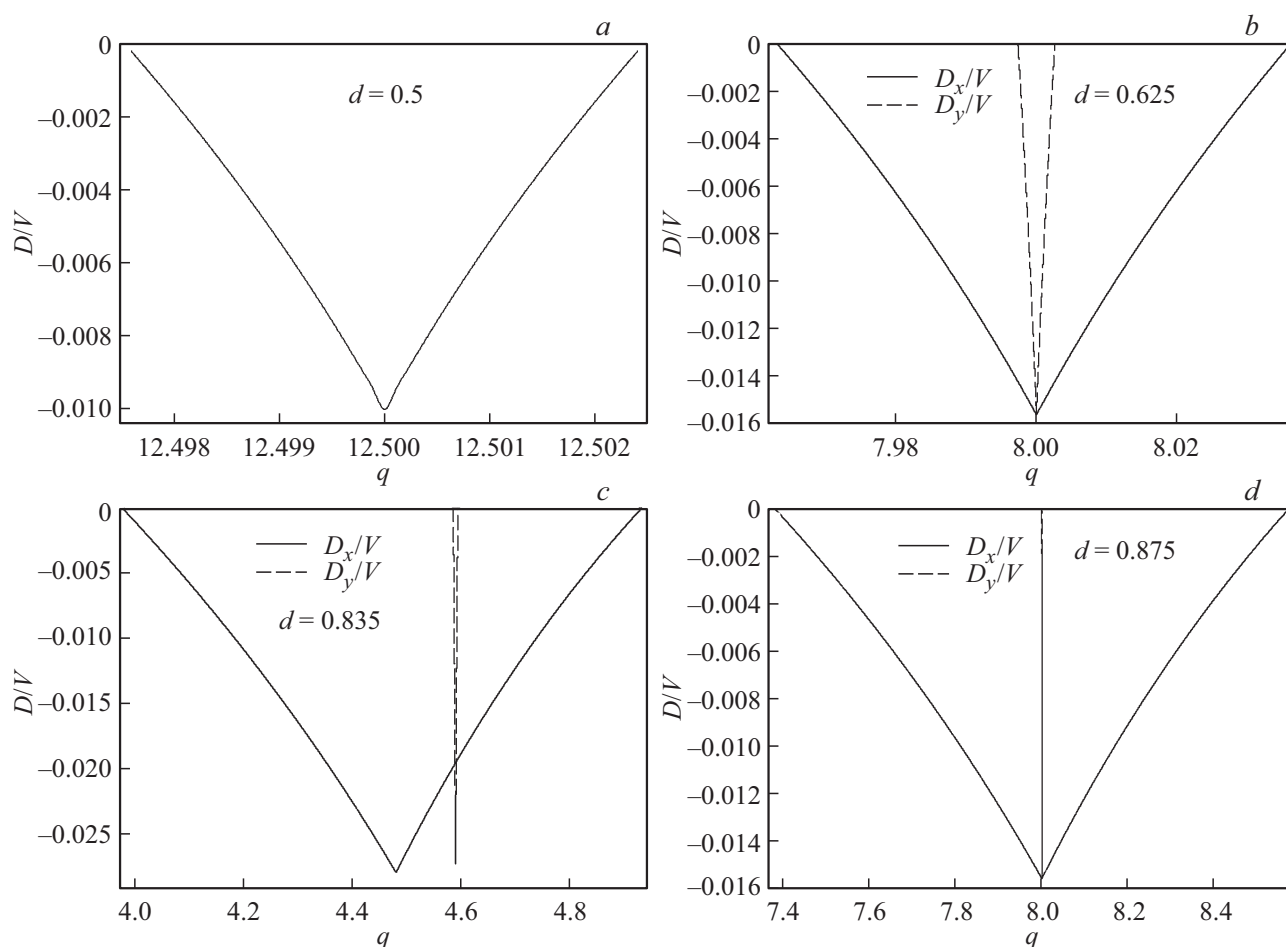


Рис. 9. Зависимости относительных глубин потенциальных ям D/V от параметра q при различных значениях скважности $d = 0.5, 0.625, 0.835, 0.875$.

Диапазон масс ионов, доступных для анализа с помощью масс-анализатора, тем больше, чем меньше относительная ширина $q/\Delta q$ потенциальной ямы по оси q . При этом здесь нужно учитывать общую ширину ямы, т.е. область перекрытия ям, формируемых по поперечным координатам. Поэтому относительная ширина ямы будет равна разрешающей способности в этой зоне. Работа в высоких областях характеризуется уменьшением ширины полосы пропускания, что позволяет увеличить разрешающую способность, но снижает диапазон масс [21,32]. Таким образом, минимальный диапазон достигается в полосе (4, 1) при $d = 0.875$ при относительной ширине $q/\Delta q \approx 12\,500$, максимальный — в области (3, 1) при $d = 0.835$ с $q/\Delta q \approx 500$.

Заключение

Результаты работы подтверждают, что прямоугольный сигнал с асимметрией по времени формирует высокие зоны стабильности, работа в которых позволяет разрешить изобарические многоатомные интерференции, возникающие при использовании источника ионов с

индуктивно связанной плазмой [1], за счет резкого снижения требуемого времени сортировки. Такие выводы сделаны на основе численного интегрирования уравнений движения ионов в квадрупольных полях, генерируемых прямоугольной радиочастотной волной с разной длительностью рабочего цикла. Это позволило построить диаграммы стабильности для четырех значений скважности сигнала d и выяснить, что работа в полосе (4, 1) при $a = 0$ и $d = 0.875$ дает высокое разрешение $R \approx 12\,500$ и оптимальную глубину потенциальной ямы (т.е. достаточный диапазон кинетических энергий ионов). Однако это приводит к некоторому снижению пропускания (до 6.5% при использовании идеальных полей), акцептанса [21] и диапазона масс [32]. Хотя уменьшение последнего может быть выгодным с практической точки зрения, поскольку узкий диапазон можно сканировать большим числом шагов для достижения высокого разрешения [32]. Такой подход продемонстрировал Дэй для разделения ионов ${}^4\text{He}^+$ и D_2^+ [32].

Было выяснено, что использование цилиндрических электродов приводит к снижению пропускания КФМ при

работе в высоких областях. Так, использование круглых электродов в области (4, 1) при $d = 0.875$ снижает коэффициент пропускания T до 1 %, а в полосе (3, 3) при $d = 0.5$ — даже до 0.5 %, хотя в целом это оптимальный уровень пропускания. При этом определенные соотношения между радиусами электродов и рабочего поля ($\eta = 1.104\text{--}1.105$) позволяют совместить контуры пропускания круглых и идеальных электродов и иногда помогают добиться большей разрешающей способности. Однако в некоторых случаях проявляется уширение пиков, формируемых цилиндрическими стержнями, что несколько снижает разрешение и усложняет разделение ионов близких масс. Также причиной уменьшения разрешающей способности $R_{0.1}$ является так называемый „хвост“ со стороны низких масс, который отчасти подавляется увеличением времени сортировки ионов.

Таким образом, высокие области стабильности, формируемые асимметричным по длительности рабочего цикла сигналом, обладают характеристиками, позволяющими снижать ограничения метода ИСП-МС. В частности, область (3, 3) при $d = 0.5$ (симметричный сигнал) имеет высокое разрешение $R \approx 2500$, характеризуется приемлемым пропусканием $T = 0.5\%$ и малым требуемым временем сепарации (2–10 периодов ВЧ-поля) при использовании цилиндрических электродов. Это позволяет разделить ионы $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ и $^{31}\text{P}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ и $^{56}\text{Fe}^+$, так как для этого требуется разрешающая способность $R \approx 1500$ и 2500 соответственно [1]. Однако для разделения ионов $^{40}\text{Ar}_2^+$ и $^{80}\text{Se}^+$ уже необходима $R \approx 9700$ [1], что обеспечивает полоса (4, 1) при $d = 0.875$. При этом реальный фильтр масс, который создается на основе круглых стержней с определенным соотношением их радиуса и радиуса квадрупольного поля, позволяет успешно разделять перечисленные ионы в рассмотренных одномерных островах стабильности, поскольку разрешающая способность $R_{0.5}$ в любом случае превышает требуемую для сепарации и лишь незначительно уменьшается по сравнению с идеальными электродами, а в некоторых случаях может возрастать.

Благодарности

Автор благодарит Н.В. Коненкова за постановку задачи и обсуждение полученных результатов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R. Hu, A. Gundlach-Graham. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **38**, e9753 (2024). DOI: 10.1002/rcm.9753
- [2] R.S. Houk, V.A. Fassel, G.D. Flesch, H.J. Svec, A.L. Gray, C.E. Taylor. *Anal. Chem.*, **52** (14), 2283 (1980). DOI: 10.1021/ac50064a012
- [3] В.Т. Суриков, А.А. Пупышев. *Аналитика и контроль*, **7** (1), 3 (2003).
- [4] А.А. Пупышев. *Журнал аналитической химии*, **78** (9), 783 (2023). DOI: 10.31857/S0044450223090116 [A.A. Pupyshv. *J. Anal. Chem.*, **78** (9), 1125 (2023). DOI: 10.1134/S1061934823090113]
- [5] V.I. Baranov, S.D. Tanner. *J. Anal. At. Spectr.*, **14**, 1133 (1999). DOI: 10.1039/A809889A
- [6] S.D. Tanner, V.I. Baranov. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **10**, 1083 (1999). DOI: 10.1016/S1044-0305(99)00081-1
- [7] S.D. Tanner, V.I. Baranov, D.R. Bandura. *Spectrochim. Acta B*, **57** (9), 1361 (2002). DOI: 10.1016/S0584-8547(02)00069-1
- [8] J.T. Rowan, R.S. Houk. *Appl. Spectr.*, **43** (6), 976 (1989). DOI: 10.1366/0003702894204065
- [9] Д.Ю. Троицкий, П.Е. Плюсин, О.В. Шуваева. *Журнал Сибирского федерального ун-та. Химия*, **15** (3), 353 (2022). DOI: 10.17516/1998-2836-0299
- [10] А.Г. Талибова, М.В. Муравьев, Г.В. Каравасев. *Лаборатория и производство*, **3–4** (21), 46 (2022). DOI: 10.32757/2619-0923.2022.3-4.21.46.48
- [11] А.Н. Веренчиков, Н.В. Краснов, Л.Н. Галль. *Научное приборостроение*, **14** (2), 4 (2004).
- [12] V. Balaram. *J. ISAS*, **1** (1), 1 (2022). DOI: 10.59143/isas.jisas.1.1.cnyr8764
- [13] С. Лапшин, О. Прошенкина. *Аналитика*, **3** (4), 28 (2012).
- [14] N. Jakubowski, T. Prohaska, L. Rottmann, F. Vanhaecke. *J. Anal. At. Spectr.*, **26** (4), 693 (2011). DOI: 10.1039/c0ja00161a
- [15] W. Chen, B.A. Collings, D.J. Douglas. *Anal. Chem.*, **72** (3), 540 (2000). DOI: 10.1021/ac990815u
- [16] P.H. Dawson, B. Yu. *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes*, **56** (1), 25 (1984). DOI: 10.1016/0168-1176(84)85076-4
- [17] P.H. Dawson, B. Yu. *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes*, **56** (1), 41 (1984). DOI: 10.1016/0168-1176(84)85077-6
- [18] V.V. Titov. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **9** (1), 70 (1998). DOI: 10.1016/S1044-0305(97)00194-3
- [19] Z. Du, D.J. Douglas, N. Konenkov. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **10** (12), 1263 (1999). DOI: 10.1016/S1044-0305(99)00100-2
- [20] Z. Du, D.J. Douglas, N. Konenkov. *J. Anal. At. Spectr.*, **14**, 1111 (1999). DOI: 10.1039/A804022B
- [21] N.V. Konenkov, V.I. Kratenko. *Int. J. Mass Spectr. Ion Processes*, **108** (2–3), 115 (1991). DOI: 10.1016/0168-1176(91)85029-L
- [22] N.V. Konenkov, C.F. Ding, A.N. Konenkov. *Heliyon*, **8** (12), e12260 (2022). DOI: 10.1016/j.heliyon.2022.e12260
- [23] P.T.A. Reilly, S. Chakravorty, C.F. Bailey, F.O. Obe, A.P. Huntley. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **32** (10), 2615 (2021). DOI: 10.1021/jasms.1c00234
- [24] F. Simke, P. Fischer, G. Marx, L. Schweikhard. *Int. J. Mass Spectr.*, **473** (3), e116779 (2021). DOI: 10.1016/j.ijms.2021.116779
- [25] A.I. Ivanov, A.A. Sysoev, N.V. Konenkov. *Eur. J. Mass Spectr.*, **30** (3–4), 143 (2024). DOI: 10.1177/14690667241270234
- [26] A.I. Ivanov, A.A. Sysoev, A.N. Konenkov, N.V. Konenkov. *J. Mass Spectr.*, **59** (6), e5030 (2024). DOI: 10.1002/jms.5030
- [27] А.С. Поляков, Н.В. Коненков, А.С. Бердников. *Научное приборостроение*, **24** (2), 49 (2014).
- [28] N.V. Konenkov, M.Yu. Sudakov, D.J. Douglas. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **13** (6), 597 (2002). DOI: 10.1016/S1044-0305(02)00365-3

- [29] S. Chakravorty, E. Groetsema, F.O. Obe, A.P. Huntley, G.A. Anderson, B.H. Clowers, P.T.A. Reilly. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **35** (8), 1702 (2024). DOI: 10.1021/jasms.4c00110
- [30] М.В. Дубков, М.А. Буробин, В.В. Иванов, К.А. Ветшев, А.Д. Рубцова. *Вестник РГРТУ*, **86**, 162 (2023).
- [31] P.T.A. Reilly, G.F. Brabeck. *Int. J. Mass Spectr.*, **392**, 86 (2015). DOI: 10.1016/j.ijms.2015.09.013
- [32] G. Bracco. *Int. J. Mass Spectr.*, **303** (2–3), 212 (2011). DOI: 10.1016/j.ijms.2011.02.002