

02;12

Необходимое условие разрешения пиков на ионограмме в спектрометре приращения ионной подвижности с плоской дрейф-камерой

© С.В. Шибков, А.А. Елистратов, Л.А. Щербаков

Институт криптографии, связи и информатики, Москва

E-mail: SherbakovLA@mail.ru

В окончательной редакции 13 марта 2008 г.

Предложены новые аналитические характеристики спектрометра приращения ионной подвижности с плоской дрейф-камерой: дисперсия (описывает способность спектрометра разделять ионы, близкие по переменной составляющей подвижности), и необходимый предел разрешения по переменной составляющей подвижности (характеризует возможность раздельной регистрации ионов различных сортов). В соответствии с принципом разделения ионов предложено перепреопределить разрешающую способность спектрометра как величину, обратную необходимому пределу разрешения по переменной составляющей подвижности.

PACS: 82.80.-d

Спектрометры приращения ионной подвижности [1] (СПИП) используются при анализе химических соединений и смесей веществ [2]. Плоская дрейф-камера СПИП [3] представляет собой плоский конденсатор длиной l с расстоянием между обкладками d . Через зазор дрейф-камеры прокачивается со скоростью v_g газ-носитель с примесью детектируемых ионов. К обкладкам дрейф-камеры прикладывают напряжение $U(t) = U_S f(t) + U_C$, являющееся суммой высокочастотного асимметричного по полярности разделяющего напряжения с амплитудой U_S и компенсирующего напряжения U_C , таких что $U_S \gg U_C$. Функция $f(t)$ с периодом T определяет временную зависимость разделяющего напряжения и обладает свойствами: $\int_0^T f(t) dt = 0$,

$\int_0^T [f(t)]^{2n+1} dt \neq 0$, $n = 1, 2, 3, \dots$. В зазоре дрейф-камеры возникает

переменное электрическое поле $E(t) = (U_S f(t) + U_C)/d$, максимальное значение которого $E_m \sim 30 \text{ kV/cm}$ ограничено электрическим пробоем. Амплитуду напряженности разделяющего поля обозначим $E_S = U_S/d$. Подвижность $k(E) = v(E)/E = k_0(1 + \alpha(E))$ индивидуальна для каждого сорта ионов [4], $v(E)$ — скорость дрейфа ионов, k_0 — подвижность ионов в пределе нулевого поля. Разделение ионов происходит по переменной составляющей подвижности $\alpha(E)$. Измеряя ток ионов на выходе дрейф-камеры при изменении U_C , получают ионограмму, по которой судят о составе исследуемой смеси ионов. Местоположению пика на ионограмме соответствует

$$E_C = - \int_0^1 \alpha(E(\tau)) E(\tau) d\tau, \quad (1)$$

удовлетворяющее условию отбора [5], здесь $\tau = t/T$ — безразмерное время. С математической точки зрения СПИП осуществляет отображение элемента пространства M функций $\alpha(E)$ в элемент R^1 . Далее будем рассматривать (1) как функционал $E_C(\alpha(E)) : M \rightarrow R^1$. Легко убедиться, что функционал $E_C(\alpha(E))$ осуществляет не инъективное отображение, т. е. для ионов с различными $\alpha(E)$ условие отбора может выполняться одновременно (см. вставку к рис. 1). При разложении в спектр каждому сорту ионов ставится в соответствие не число (например, как m/z в масс-спектрометрии), а функция $\alpha(E)$. До настоящего времени отсутствует характеристика СПИП, описывающая способность прибора разделять ионы, близкие по $\alpha(E)$. Близость двух функций характеризуют нормой их разности. Введем обозначение $\|\alpha(E)\|$ — норма в пространстве функций $\alpha(E)$ и будем описывать близость двух сортов ионов с переменными составляющими подвижностей $\alpha_1(E)$ и $\alpha_2(E)$ нормой $\|\Delta\alpha(E)\|$, где $\Delta\alpha(E) = \alpha_2(E) - \alpha_1(E)$. Далее будем говорить, что ионы различных сортов отличаются на величину $\|\Delta\alpha(E)\|$. Выбор нормы $\|\Delta\alpha(E)\|$ определяется соображениями удобства, пример чего будет рассмотрен ниже.

Чтобы определить, как влияет малое изменение $\alpha(E)$ на изменение положения пика ΔE_C (рис. 2), введем новую аналитическую характеристику СПИП — дисперсию. Дисперсией аналитического прибора называют его способность разделять компоненты смеси по соответствующему параметру. Так, дисперсией масс-спектрометра называют его способность разделять ионные пучки по отношению массы иона

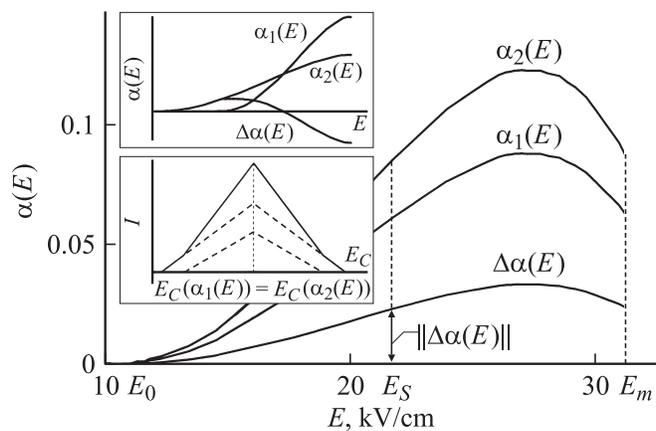


Рис. 1. Зависимость переменной составляющей подвижности от электрического поля $\alpha(E)$. На вставке изображены $\alpha(E)$ двух сортов ионов, для которых $E_C(\alpha_1(E)) = E_C(\alpha_2(E))$.

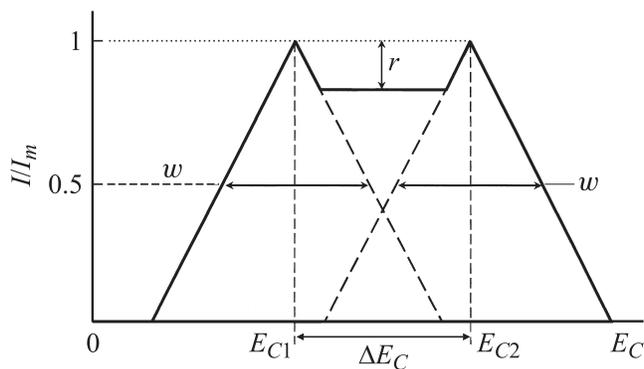


Рис. 2. Ионные пики: E_{C1} и E_{C2} — положение максимумов пиков, ΔE_C — расстояние между пиками, w — значения ширины пиков на половине высоты, r — провал интенсивности.

к заряду [6]; линейной дисперсией по скорости анализатора электронов называют величину $D_v = (\partial x / \partial v)v$, равную смещению электронов ∂x при изменении их скорости v на 100% [7]. Определим дисперсию СПИП как модуль производной функционала $E_C(\alpha(E))$ в точке $\alpha(E)$ по направлению $\Delta\alpha(E)$ [8]

$$D_E(\alpha(E), \Delta\alpha(E)) = \left| \frac{\partial E_C(\alpha(E))}{\partial(\Delta\alpha(E))} \right| \\ = \frac{1}{\|\Delta\alpha(E)\|} \lim_{p \rightarrow 0^+} \frac{|E_C(\alpha(E) + p\Delta\alpha(E)) - E_C(\alpha(E))|}{p},$$

откуда с учетом (1) получаем

$$D_E(\Delta\alpha(E)) = \frac{\int_0^1 \Delta\alpha(E(\tau))E(\tau)d\tau}{\|\Delta\alpha(E)\|}. \quad (2)$$

Дисперсия D_E зависит от функции $\Delta\alpha(E)$, которая, как правило, неизвестна. Для практического применения представляет интерес оценка дисперсии, не зависящая от $\Delta\alpha(E)$. Рассмотрим в качестве характеристики прибора максимальную дисперсию по всем $\Delta\alpha(E)$: $D_E^{\max} = \sup_{\Delta\alpha(E)} [D_E(\Delta\alpha(E))]$. Величина D_E^{\max} показывает, на какое максимальное расстояние $\Delta E_{C \max}$ спектрометр может раздвинуть пики ионов двух сортов, отличающихся на $\|\Delta\alpha(E)\|$. Таким образом, для пиков двух любых сортов ионов, отличающихся на $\|\Delta\alpha(E)\|$, справедливо

$$|\Delta E_C| \leq \Delta E_{C \max} = D_E^{\max} \|\Delta\alpha(E)\|. \quad (3)$$

Значение D_E^{\max} можно оценить сверху, наложив ограничения на $\alpha(E)$ и $f(\tau)$. Считаем, что $\alpha(E)$ зависит от напряженности электрического поля пороговым образом [9] и запишем

$$\alpha(E) = \begin{cases} 0, & E < E_0, \\ \sum_{i=1}^n \beta_{2i} (E - E_0)^{2i} / E_m^{2i}, & E_0 \leq E \leq E_m, \end{cases}$$

где $\beta_2, \beta_4 \dots \beta_{2n}$ — безразмерные коэффициенты, определяющие относительный вклад переменной части подвижности, E_0 — „порог нелинейности“ — значение напряженности, начиная с которого $k(E) \neq k_0$, для большинства изучаемых веществ $E_0 \sim 10$ kV/cm (рис. 1).

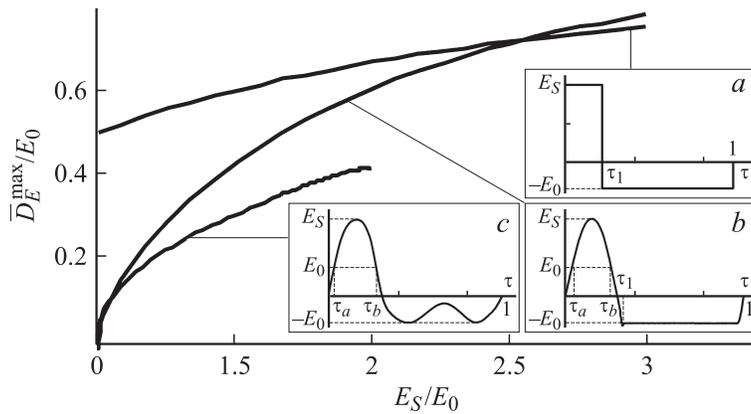


Рис. 3. Зависимость максимума дисперсии $\max_{\tau_1 \text{ or } A} \bar{D}_E^{\max}$ от амплитуды разделяющего поля E_S для различных временных зависимостей разделяющего напряжения $E_S f(\tau)$: a — асимметричный меандр, b — ОВГ, c — ДРГ.

Считаем, что $\Delta\alpha(E)$ зависит от поля начиная с E_0 аналогично $\alpha(E)$ (рис. 1) и $|E(t)| > E_0$ только при положительном по полярности разделяющем напряжении. Как показывает анализ (2), в пространстве функций $\alpha(E)$ удобно использовать норму $\|\alpha(E)\| = \max_{E \leq E_S} |\alpha(E)|$, тогда для указанных $\Delta\alpha(E)$ и $E(t)$ можно для D_E^{\max} дать оценку сверху — \bar{D}_E^{\max} :

$$D_E^{\max} \leq \bar{D}_E^{\max} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p \max_{E \leq E_S} |\Delta\alpha(E)| E_S \int_{\tau_a}^{\tau_b} f(\tau) d\tau}{p \max_{E \leq E_S} |\Delta\alpha(E)|} = E_S \int_{\tau_a}^{\tau_b} f(\tau) d\tau, \quad (4)$$

где τ_a, τ_b — интервал, на котором $E_S f(\tau) > E_0$. С учетом (3) и (4)

$$|\Delta E_C| \leq \bar{D}_E^{\max} \|\Delta\alpha(E)\|. \quad (5)$$

Для асимметричного меандра (рис. 3, a), ОВГ — генератора „обратного выброса“ (рис. 3, b), и ДРГ — двухчастотного резонансного генератора [10] (рис. 3, c) выражения для \bar{D}_E^{\max} получены аналитически с помощью (4), но не приведены здесь ввиду своей громоздкости. При каждом значении $E_S \leq E_m$ дисперсия \bar{D}_E^{\max} максимальна, когда длительность высоковольтного импульса τ_1 для меандра и ОВГ или

коэффициент присутствия старшей гармоники A для ДРГ подобраны так, чтобы $\left| \min_{0 \leq \tau < 1} E(\tau) \right| = E_0$. С помощью зависимости $\max_{\tau_1 \text{ от } A} \bar{D}_E^{\max} / E_0$ от E_S / E_0 (рис. 3) можно сравнивать $f(\tau)$ по эффективности разделения ионов разных сортов.

Покажем, как можно применить \bar{D}_E^{\max} к задаче разрешения пиков на ионограмме СПИП. Два пика одинаковой интенсивности разрешены, если провал интенсивности между ними $r \in [0; 1]$ относительно максимума не меньше критического значения r_{cr} , определяемого чувствительностью детектора (рис. 2). При $r = 1$ два пика полностью разрешены, при $r = 0$ провал интенсивности между пиками отсутствует, они полностью перекрываются и не могут быть разрешены (см. вставку к рис. 1). Если диффузия и объемный заряд не оказывают существенного влияния на дрейф ионов, то ионный пик имеет форму равнобедренного треугольника [5] с максимумом в E_C и шириной на половине высоты $w = g / k_0 t_f$, называемой также приборной шириной линии. Здесь $g = d - k_0 T \int_{\tau_a}^{\tau_b} E_S(\tau) d\tau$ — эффективный зазор, $t_f = l / v_g$ — время дрейфа ионов. Рассмотрим разделение ионов двух сортов, отличающихся на $\|\Delta\alpha(E)\|$. Обозначим E_{C1} и E_{C2} — местоположения пиков ионов соответствующих сортов. Считаем, что у ионов начальные концентрации и k_0 совпадают, тогда пики имеют одинаковую форму и высоту (рис. 2). Значение r связано с ΔE_C и w следующим образом:

$$r = \Delta E_C / w - 1. \quad (6)$$

Используя (5) и (6), сформулируем необходимое условие разрешения двух перекрывающихся пиков одинаковой формы и высоты на ионограмме СПИП: пики ионов двух различных сортов могут быть разрешены только тогда, когда выполняется неравенство

$$\|\Delta\alpha(E)\| \geq \delta\alpha = (r_{cr} + 1)w / \bar{D}_E^{\max}. \quad (7)$$

Выполнение неравенства (7) является необходимым, но не достаточным условием разрешения двух пиков. Величина $\delta\alpha$ имеет смысл необходимого предела разрешения СПИП [11] и равна минимальной норме разности переменных составляющих подвижностей тех ионов, которые могут быть зафиксированы спектрометром отдельно. В литературе (см., например, [12]) разрешающую способность СПИП определяют как $R = E_C / w$. Авторам представляется более целесообразным, с точки

зрения физического принципа работы СПИП, определять его разрешающую способность как величину, обратную необходимому пределу разрешения:

$$R = 1/\delta\alpha = \bar{D}_E^{\max}/w(r_{cr} + 1).$$

Приведем пример использования условия (7). Исследуем возможность раздельной регистрации ионов двух сортов, для которых $k_0 = 1.5 \text{ m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, $E_0 = 10 \text{ kV/cm}$, $\|\Delta\alpha(E)\| = 0.05$. Параметры СПИП: $l = 10 \text{ mm}$, $d = 1 \text{ mm}$, $v_g = 15 \text{ m/s}$. Используется ОВГ генератор: $U_S = 2.25 \text{ kV}$, $T = 8 \cdot 10^{-6} \text{ s}$, $\tau_1 = 1/8$. С помощью (4) находим $\bar{D}_E^{\max} \approx 0.15E_0$. Считаем два пика разрешенными, если провал интенсивности между ними не меньше $r_{cr} = 0.2$ от максимума. С помощью (7) вычисляем $\delta\alpha = 0.06$ и $R = 1/\delta\alpha \approx 17$. Получаем, что $\|\Delta\alpha(E)\| < \delta\alpha$, т.е. условие разрешения пиков не выполнено, ионы не будут регистрироваться раздельно.

Авторы выражают благодарность И.Н. Грознову, В.И. Капустину и И.А. Бурякову за ценные обсуждения и замечания к статье.

Список литературы

- [1] Горшков М.П. А.с. 966583 СССР // Б.И. 1982. № 38.
- [2] Вуряков И.А. // J. Chromatog. В. 2004. V. 800. N 1–2. P. 75–82.
- [3] Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л. и др. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 12. С. 60–65.
- [4] Вуряков И.А., Крылов Е.В., Назаров Е.Г. et al. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1993. V. 128. P. 143–148.
- [5] Елистратов А.А., Шибков С.В. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 2. С. 88–94.
- [6] Государственный стандарт 15624-75. Масс-спектрометры. Термины и определения.
- [7] Козлов И.Г. Современные проблемы электронной спектроскопии. М.: Атомиздат, 1978. С. 16.
- [8] Канторович Л.В., Акилов Г.П. Функциональный анализ. М.: Наука, 1984. С. 594.
- [9] Elistratov A.A., Shibkov S.V., Nikolaev E.N. // Eur. J. Mass Spectrom. 2001. V. 12. N 3. P. 117–120.
- [10] Крылов Е.В. // ПТЭ. 1991. В. 4. С. 114–115.
- [11] Рекомендации по межгосударственной стандартизации 29-99. Метрология. Основные термины и определения.
- [12] Matsaev V.T., Kozlov N.N., Gumerov M.F. et al. // Int. J. For Ion Mobility Spectrometry. 2003. V. 6. P. 144.