

10; 12

© 1992

ПОВЫШЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ВРЕМЯПРОЛЕТНОГО МАСС-СПЕКТРОМЕТРА
С ПОМОЩЬЮ СУММИРОВАНИЯ СПЕКТРОВА.Я. Гусев, Г.Г. Манагадзе,
И.Ю. Шутяев

В масс-спектрометрии известны три основных источника фонового шума: фоновые статистические флуктуации в электронных компонентах; шумы, связанные со статистикой регистрации ионов; собственный шум масс-анализатора, определяемый шумом ионного источника (ИИ), рассеянными ионами. Стандартные методы уменьшения фонового шума и повышения относительной чувствительности (отношения сигнал/шум в масс-спектре) состоят в уменьшении давления в анализаторе (улучшении вакуума), применении высокоэффективных ИИ, увеличении пропускания масс-анализатора, применении малошумящих детекторов и усилителей [1, 2].

При оптимизации всех вышеперечисленных параметров одним из методов дальнейшего повышения чувствительности является увеличение времени измерения или увеличение числа регистрируемых отсчетов. Для этого можно использовать либо развертку с малой скоростью, либо накопление масс-спектров [3-5] с помощью специализированных систем обработки данных [6, 7]. Однако развертка с малой скоростью может привести к резкому ухудшению воспроизводимости результатов из-за изменения временных параметров системы; кроме того, изменение скорости развертки возможно не во всех масс-спектрометрах. Накопление спектров дает лучшие результаты [7], но предъявляет дополнительные требования к воспроизводимости масс-пиков по развертке без потери разрешающей способности прибора.

Целью данной работы является исследование возможности увеличения относительной чувствительности времяпролетного масс-спектрометра (ВПМС) с помощью накопления и суммирования масс-спектров. Малая длительность развертки 20-50 мкс, высокая частота повторения масс-спектров до 10^4 в секунду, параллельная регистрация масс, воспроизводимость отдельных спектров делают ВПМС идеальной системой для применения данной методики.

Повышение отношения сигнал/шум (и чувствительности) при применении суммирования спектров основано на том, что повторяющийся сигнал будет суммироваться арифметически, а случайный статистически. Таким образом, при количестве суммирований N среднее значение суммированного сигнала I_{Σ} равно

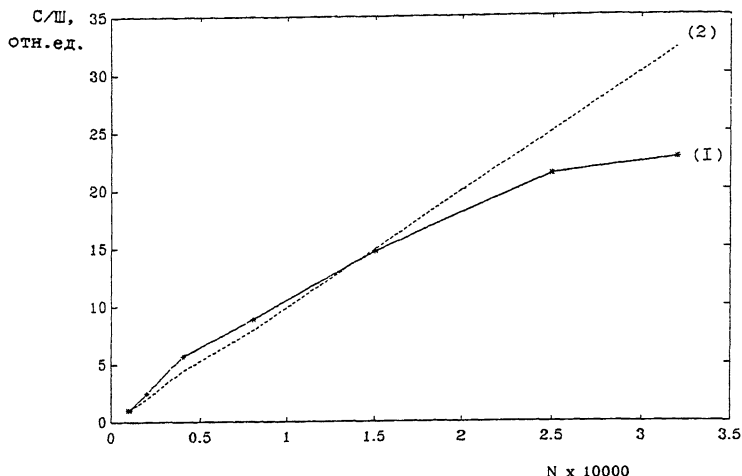


Рис. 1. Нормированная зависимость квадрата отношения С/Ш от количества суммируемых спектров. 1 — при реальном шуме, 2 — при случайном некоррелированном шуме.

$$I_{\Sigma}^2 = N^2 \cdot I_c^2 + N \cdot \sigma_{\text{ш}}^2, \quad (1)$$

где I_c , $\sigma_{\text{ш}}$ — среднеквадратичные значения полезного сигнала и шума.

Выигрыш в отношении сигнал/шум (С/Ш) и в относительной чувствительности будет пропорционален корню из количества суммируемых спектров — \sqrt{N} .

Однако вышеприведенные выражения справедливы только при случайном некоррелированном шуме. Реальный шум можно представить как сумму случайной составляющей и коррелированной с сигналом, а среднеквадратическое отклонение реального шума σ при суммировании N спектров равно

$$\sigma^2 = N \cdot \sigma_{\text{ш}}^2 + N^2 \cdot \sigma_{\text{к}}^2 = N \cdot \sigma_{\text{ш}}^2 + N^2 \cdot I_c^2 \cdot \rho, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{ш}}^2$ и $\sigma_{\text{к}}^2$ — среднеквадратическое отклонение соответственно случайного и коррелированного шума, ρ — коэффициент взаимосвязи (корреляции) сигнала и шума.

Квадрат отношения С/Ш в этом случае можно определить как

$$(C/\text{ш})^2 = \frac{N^2}{\sigma^2} \cdot I_c^2 = \left(\frac{1}{N} \frac{\sigma_{\text{ш}}^2}{I_c^2} + \rho^2 \right)^{-1}. \quad (3)$$

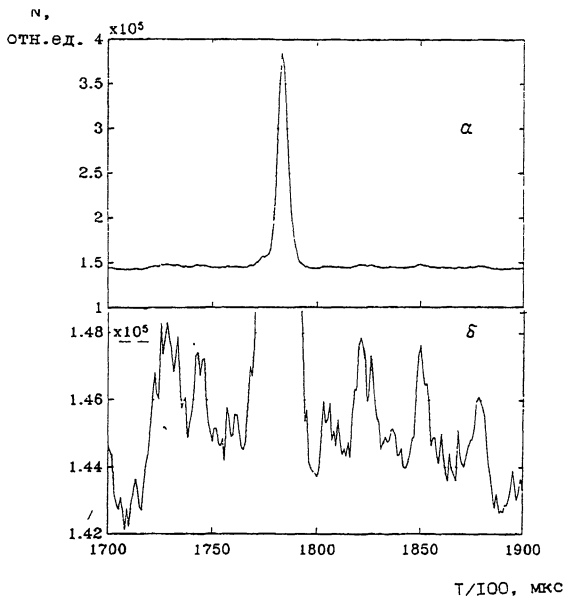


Рис. 2. Спектр при напуске изотопного ксенона (Xe) с аргоном (Ar). Содержания Xe 100 ppm. а - амплитуда сигнала $S=2.5 \times 10^5$ отн. ед., б - амплитуда шума $\mathcal{N}=1000$ отн. ед. Отношение $S/\mathcal{N}=250$, чувствительность 450 ppm.

В реальном приборе величина ρ достаточно мала, однако при увеличении числа накоплений именно коррелированный шум ограничивает улучшение отношения S/\mathcal{N} . Очевидно, что суммируясь, как и сигнал, пропорционально N , коррелированный шум ограничивает и предельное значение S/\mathcal{N} .

Зависимость улучшения отношения квадрата S/\mathcal{N} от числа суммирований для ВПМС [8] представлена на рис. 1. На рисунке, кроме экспериментальной зависимости (1), выделена зависимость улучшения S/\mathcal{N} при случайном некоррелированном шуме (2). Как видно из графика, при суммировании более $1.5 \cdot 10^4$ спектров коррелированный шум полностью определяет дальнейшее увеличение S/\mathcal{N} и максимальное количество суммируемых спектров, равное $3.5 \cdot 10^4$, после которого рост отношения S/\mathcal{N} практически не происходит. Накопление позволяет увеличить чувствительность в ~ 5 раз при увеличении количества суммируемых спектров с 10^3 до $3.5 \cdot 10^4$.

На рис. 2 показан фрагмент спектра аргона с изотропным ксеноном при суммировании 25 тысяч спектров. Содержание ксенона в смеси составляло 100 ppm. На рис. 2, а показан монопик ксенона, а на

рис. 2, б увеличен масштаб для определения величины шума. За счет суммирования масс-спектров обеспечена относительная чувствительность прибора около 450 ррв.

Таким образом, в работе исследована возможность увеличения относительной чувствительности ВПМС с помощью накопления и суммирования масс-спектров. Показано, что предельное отношение С/Ш и количество суммирований, необходимых для его достижения, определяются величиной шумовой составляющей, коррелированной с сигналом. Уменьшение данной составляющей обычно связано с изменением ионно-оптической схемы прибора, уменьшением давления [9] и дает возможность дальнейшего улучшения отношения С/Ш за счет увеличения количества суммируемых спектров.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] С ы с о е в А.А. Физика и техника масс-спектрометрических приборов и электромагнитных установок. М.: Энергоатомиздат, 1983. 256 с.
- [2] Г у с е в А.Я., К о ч н е в В.А., М а н а г а д з е Г.Г. // Препринт ИКИ АН СССР № 1774. 1991.
- [3] К e n n e t В.Н. // Anal. Chem. 1967. V. 39. P. 1506-1509.
- [4] В i r o s F.J. // Anal. Chem. 1970. V. 42. P. 537-541.
- [5] Н a s s J.R. et al. // Anal. Chem. 1978. V. 50. P. 1474-1480.
- [6] S n e l l i n g C.R., С o o k J.C. // Anal. Chem. 1984. V. 56. P. 1474-1481.
- [7] К у р с е л ь Э., П р а т б е р н у Ф., П р о м Ж. // Приборы для научных исследований. 1989. Т. 60. № 10. С. 3181-3187.
- [8] Г у с е в А.Я., К о ч н е в В.А., М а н а г а д з е Г.Г. // Препринт ИКИ АН СССР № 1780. 1991.
- [9] Г у с е в А.Я., К о ч н е в В.А., М а н а г а д з е Г.Г. // Письма в ЖТФ. 1991. Т. 17. В. 20. С. 44-46.

Институт космических
исследований РАН,
Москва

Поступило в Редакцию
30 января 1992 г.