

10;12

Гиперболоидный масс-спектрометр на усеченной ловушке

© Е.В. Мамонтов, Д.А. Ивлев

Рязанская государственная радиотехническая академия

Поступило в Редакцию 8 декабря 1997 г.

Предложен гиперболоидный масс-спектрометр с анализатором на ограниченной плоскости $z = 0$ трехмерной ионной ловушке. На основе численного моделирования электрического поля и процесса сортировки заряженных частиц построены массовые пики для различных режимов работы масс-анализатора. Полученные результаты являются основой для создания гиперболоида масс-спектрометра с простой электродной системой и высокой разрешающей способностью.

В гиперболоидных масс-спектрометрах (ГМС) в качестве анализаторов частиц по удельному заряду используются квадрупольные фильтры масс и ионные ловушки [1]. Электродные системы таких анализаторов сложны в изготовлении и сборке. Монопольный анализатор имеет упрощенную конструкцию электродной системы, но разрешающая способность прибора ограничена. Предложенный анализатор на усеченной ионной ловушке позволяет создавать ГМС с простой конструкцией электродной системы и высокими аналитическими параметрами, а также эффективно решать проблемы ввода и вывода ионов.

Электродная система анализатора (рис. 1) составляет половину электродной системы ионной ловушки, расположенную в полусфере $z > 0$. Она состоит из двух последующих гиперболоидных электродов 1 и 2 с минимальными расстояниями Z_0 и R_0 от начала координат ($Z_0 = 5R_0$) и экранирующего электрода 3. Идеальное распределение потенциала в анализаторе, без учета ограниченности электродной системы, описывается выражением

$$\Phi(z, r) = \frac{(\Phi_1 - \Phi_2)(z^2 - r^2/2) + \Phi_1 R_0^2/2 + \Phi_2 Z_0^2}{Z_0^2 + R_0^2}. \quad (1)$$

Отверстие в кольцевом электроде 2 позволяет перед началом сортировки вводить в анализатор ионы, а после ее завершения отсортированные

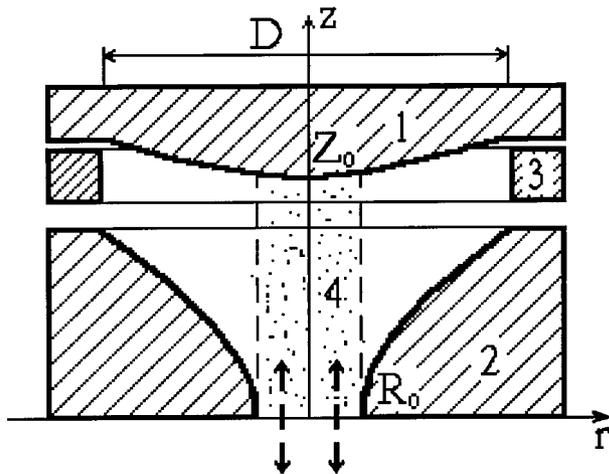


Рис. 1. Электродная система анализатора.

ионы выводить на регистрацию. Пространство сортировки усеченной ловушки по координате z ограничено положительными значениями, и заряженные частицы под действием ВЧ-поля могут совершать в ней только однополярные колебания $z(t) \geq 0$. В поле с квадратичным распределением потенциала (1) такого рода колебания соответствуют границе $a_0(q)$ диаграммы стабильности и описываются соотношением [2]

$$z(t) = Ace_0(t, q) + Bfe_0(t, q), \quad (2)$$

где $ce_0(t, q)$ и $fe_0(t, q)$ — периодическое и непериодическое решения нулевого порядка уравнения Хилла, A и B — параметры, зависящие от начальных координаты z_0 и скорости v_0 заряженных частиц. Сортировка частиц по удельному заряду в этом случае может быть осуществлена по одной координате [3]. При ограничении объема ловушки в области $z < 2R_0$ распределение потенциала заметно отличается от (1) и характер траекторий ионов легких масс $m < m_0$ (m_0 — масса анализируемых ионов) изменяется, так как в процессе сортировки они попадают в область нелинейных искажений. Эффективность одномерной сортировки снижается и представляет интерес осуществление в однополярном анализаторе режима двумерной сортировки ионов.

Для оценки аналитических возможностей указанного режима осуществлялось моделирование на ЭВМ процесса сортировки заряженных частиц в усеченной ловушке с параметрами: $Z_0 = 32 \text{ mm}$, $R_0 = 6 \text{ mm}$, $D = 80 \text{ mm}$. Пространство сортировки анализатора (активная зона 4) ограничивалось цилиндром с радиусом R_0 . На первом этапе моделировалось электрическое поле в анализаторе при фиксированных потенциалах Φ_1 , Φ_2 , Φ_3 на торцевом 1, кольцевом 2 и экранирующем 3 электродах и определялось отклонение потенциала $\Delta\Phi(z, r)$ в активной зоне от идеального значения. По величине $\Delta\Phi(z, r)$ активная зона разделена на области с существенными и несущественными искажениями поля. В области $2R_0 \leq z \leq Z_0$ при оптимальном значении потенциала $\Phi_3 = 0.275\Phi_1$ на экранирующем электроде погрешность распределения потенциала не превышает величины $0.4 \cdot 10^{-4}\Phi_1$ и практически не влияет на траектории ионов при разрешении ГМС в несколько тысяч. В области существенных искажений $0 \leq z \leq 2R_0$ отклонение потенциала от (1) для указанных параметров анализатора аппроксимировалось функцией

$$\Delta\Phi(z, r) \approx -7.7 \cdot 10^{-3}\Phi_1 \exp(-14.5z/Z_0) \exp(-70r^2/R_0^2). \quad (3)$$

Вторым этапом моделирования явился расчет траекторий ионов и массовых пиков анализатора с учетом погрешности распределения потенциала (3) при воздействии на заряженные частицы ВЧ-поля. ВЧ-поле создавалось разностью потенциалов $\Phi_0(t) = \Phi_1 - \Phi_2$ между полеобразующими электродами. Использовалось импульсное питающее напряжение $\Phi_0(t) = U + V\psi(\omega t)$ с начальной фазой $\varphi_{02} = \pi/2$, где U и V — постоянная составляющая и амплитуда ВЧ-напряжения, $\psi(\omega t)$ — нормированная периодическая функция. Перед началом сортировки устанавливались $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi_3 = 0$ и в анализатор вводились ионы с начальными координатами $z_0 = 2R_0$ и тепловыми начальными скоростями v_0 . В этом случае параметры ионов z_0 и v_0 оказывались согласованными с начальной фазой $\varphi_{02} = \pi/2$ ВЧ-напряжения [4]. Траектории заряженных частиц по координатам z и r рассчитывались путем численного решения нелинейных уравнений II порядка с периодическими коэффициентами

$$\begin{aligned} \frac{d^2z}{dt^2} + [a + 2q\phi(\omega t)] \left(z + k \frac{\partial \Delta\Phi}{\partial z} \right) &= 0, \\ \frac{d^2r}{dt^2} - [a/2 + q\phi(\omega t)] \left(r + k \frac{\partial \Delta\Phi}{\partial r} \right) &= 0, \end{aligned} \quad (4)$$

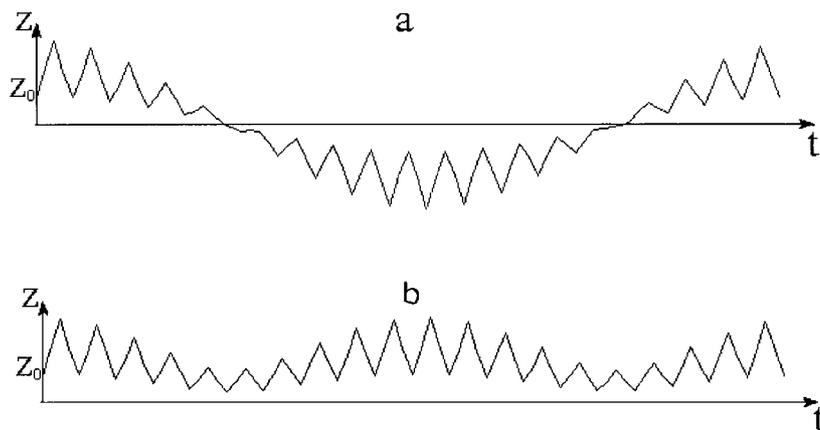


Рис. 2. Траектории ионов с $m = 0.99m_0$; a — в идеальном поле, b — в поле с нелинейными искажениями, $\lambda = 0.33$.

где a и q — параметры сортировки, зависящие от размера Z_0 анализатора и параметров U , V , ω и формы ВЧ-напряжения, $k = (Z_0^2 + R_0^2/2)/2(\Phi_1 - \Phi_2)$. Установлена особенность движения ионов легких масс $m < m_0$ ($m \approx m_0$) по координате z . Она состоит в том, что знакопеременные в идеальном поле траектории частиц легких масс $m < m_0$ при наличии отклонений потенциала вида (3) становятся однополярными (рис. 2). Это происходит в силу того, что, находясь на начальном этапе сортировки в области идеального поля, ионы с $m < m_0$ в дальнейшем смещаются по z в область нелинейных искажений с большей, чем у идеального поля, напряженностью поля. В результате ионы, не пересекая оси $z = 0$, возвращаются в начальную область колебаний. При этом траектории ионов приобретают характер однополярных биений (рис. 2, b) и одномерная сортировка ионов становится неэффективной. В этом случае для фильтрации ионов легких масс целесообразно использовать сортировку по координате r , которая реализуется при работе в вершине I зоны диаграммы стабильности при $\lambda = U/2V$, близких к 0.3455 [1].

Интегральные представления о свойствах масс-анализатора на усеченной ловушке дают массовые пики, полученные на основе расчета

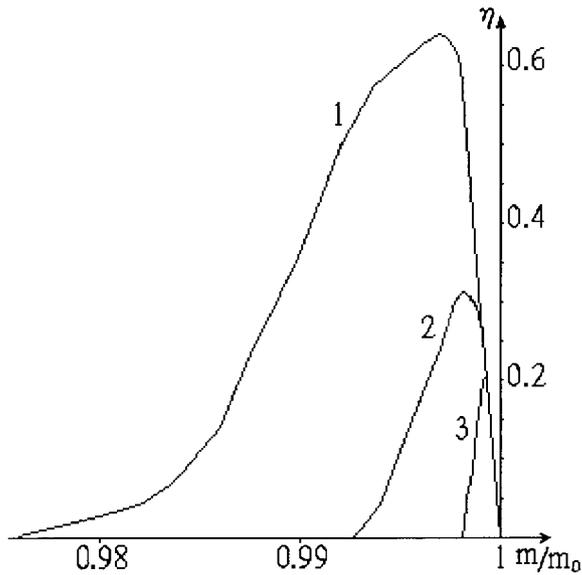


Рис. 3. Массовые пики ГМС на усеченной ловушке. Число периодов сортировки $n = 20$: 1 — $\lambda = 0.33$; 2 — $\lambda = 0.34$; 3 — $\lambda = 0.344$.

совокупности траекторий $5 \cdot 10^3$ ионов с различными начальными координатами $z_0 = (0.2 \div 0.35)Z_0$, $r_0 = -R_0 \div R_0$ и тепловыми начальными скоростями при учете нелинейных искажений поля. Результаты расчетов представлены на рис. 3. Кривая 1 соответствует одномерному режиму сортировки ионов, при которой из-за нелинейных искажений поля эффективность фильтрации ионов легких масс низкая. При этом массовый пик имеет пологий левый склон, а разрешающая способность не превышает 50. Кривые 2, 3 получены при работе анализатора в окрестностях вершины I зоны диаграммы стабильности, где легкие массы отфильтровываются по координате r . При $\lambda = 0.344$ разрешающая способность достигает величины $\rho_{0.5} = 850$. Эффективному удержанию анализируемых частиц (интенсивность пика составляет 20% от максимальной) способствует оптимальная начальная фаза ВЧ-напряжения $\varphi_{02} = \pi/2$, при которой в меньшей степени влияют начальные скорости ионов, а амплитуды колебаний по координате r

стабильных ионов на порядок меньше, чем при других фазах ввода. Оптимизацией параметров анализатора и режима сортировки ионов возможно увеличение разрешающей способности ГМС до нескольких тысяч.

Моделирование процессов сортировки заряженных частиц в гиперболическом анализаторе типа усеченной ловушки показало возможность создания ГМС с простой электродной системой и высокими аналитическими параметрами.

Список литературы

- [1] *March Raymond E., Hughes Richard J.* Quadrupole Storage Mass Spectrometry. N. Y.: John Wiley, 1989. 463 p.
- [2] *Мак-Лахлан Н.В.* Теория и приложения функций Матъе. М.: Иностранная литература, 1953. 468 с.
- [3] *Мамонтов Е.В.* // Изв. Академии наук. Сер. физ. 1998. Т. 62. № 10. С. 2039.
- [4] *Mamontov E.V.* // Proceedings of 14th Mass Spectrometry Conference. August 25–29. Helsinki, 1997. P. 228.