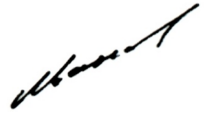


На правах рукописи



ИВАНОВ Владимир Васильевич

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ
РЕЖИМА РАБОТЫ ПРОЛЕТНЫХ КВАДРУПОЛЬНЫХ
МАСС-АНАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОЙ
ЭФФЕКТИВНОСТИ ЗАХВАТА И УДЕРЖАНИЯ
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ**

Специальность 01.04.01 –
Приборы и методы экспериментальной физики

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Рязань 2013

Работа выполнена на кафедре «Общая и экспериментальная физика»
ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»

Научный руководитель: Дубков Михаил Викторович
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: Явор Михаил Игоревич,
доктор физико-математических наук, старший
научный сотрудник, Институт аналитического
приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург,
главный научный сотрудник

Коненков Николай Витальевич,
доктор физико-математических наук,
профессор, ФГБОУ ВПО «Рязанский государ-
ственный университет им. С.А.Есенина»,
профессор кафедры общей и теоретической
физики и МПФ

Ведущая организация: Национальный исследовательский ядерный
университет «МИФИ», г. Москва.

Защита состоится «17» декабря 2013 г. в 11.00 часов на заседании дис-
сертационного совета Д 212.211.03 в зале ученого совета, ауд.235, ФГБОУ
ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет» по
адресу 390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Рязан-
ский государственный радиотехнический университет»

Автореферат разослан «__» ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д-р физ.-мат. наук, проф.



Чиркин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

На современном этапе цивилизации темпы развития человечества стремительно ускоряются. Так, с каждым годом удваивается объем информации, создаются новые вещества и разрабатываются инновационные технологии. Кризис 2008-2009 годов оказал сильное влияние на научно-техническую сферу и производство. В развитых странах научные разработки и производственная деятельность сместились из области энергоемких технологий в область наукоемких. Это привело к росту спроса на аналитическое оборудование, необходимое как для проведения научных изысканий, так и для контроля сложных технологических процессов. Кроме того, бурное развитие технологий, принося несомненную пользу, одновременно является и фактором негативного свойства. Даже без учета вооруженных разработок в области бактериологического и биологического оружия большую опасность для человечества представляют новые виды веществ, как специально создаваемых, так и получаемых в качестве побочных продуктов. Время от времени у них проявляются побочные действия, представляющие угрозу для здоровья людей. Поэтому с каждым годом возрастает потребность в аналитическом оборудовании, способном осуществлять поиск следовых количеств опасных веществ, проводить мониторинг состава окружающей среды, контроль технологических процессов на производстве, в пищевой промышленности, фармацевтике и т.п. Данное оборудование должно отвечать следующим требованиям: мобильность, возможность анализа в режиме реального времени, высокая чувствительность и относительно низкая себестоимость. Наиболее полно этим условиям удовлетворяют квадрупольные масс-спектрометры пролетного типа, позволяющие производить анализ в непрерывном режиме. Альтернативой являются только стационарные масс-спектрометры магнитного типа, но они дорогостоящи и, главное, не удовлетворяют условию мобильности.

Поэтому проведение исследований, направленных на повышение аналитических параметров пролетных квадрупольных масс-спектрометров, способных стать основой для создания мобильных аналитических систем, является важной и актуальной задачей.

Цель и задачи диссертационной работы

Целью диссертационной работы является повышение чувствительности пролетных квадрупольных масс-анализаторов.

Поставленная цель достигалась путем решения следующих задач:

- разработка режима работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов в условиях селективной фазовой и пространственной фокусировки ионов;
- исследование данного режима работы в условиях «неискаженных» полей анализаторов;

- исследование влияния краевых полей анализаторов на эффективность удержания ионов в объеме анализатора и последующий их вывод на детектор;
- разработка устройства, позволяющего уменьшить протяженность краевых полей;
- практическая реализация предлагаемого режима работы на базе монополярного анализатора и экспериментальное исследование его параметров.

Научная новизна

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

- разработан новый режим работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов, принцип выделения избранных ионов которого основан на способности квадрупольных полей осуществлять селективную фазовую и пространственную фокусировки ионных потоков. Это позволяет: 1) при высокой разрешающей способности анализатора реализовать трансмиссию избранных ионов до 100 %; 2) уменьшить длину электродной системы в несколько раз или 3) увеличить продольную энергию вводимых ионов;
- разработан анализатор для реализации нового режима работы, позволяющий осуществлять фокусировку ионов в продольном направлении независимо от их начальных энергий ввода в этом направлении;
- впервые детально исследовано влияние времени прохождения ионами входного краевого поля анализатора на траекторию их движения и амплитуду колебаний;
- представлено обоснование зависимости коэффициента захвата ионов от времени пролета ими краевого поля и объяснено наличие оптимального времени пролета ионов, при котором наблюдается максимум коэффициента захвата;
- разработана конструкция электродной системы, позволяющей уменьшить протяженность краевого поля пролетных квадрупольных масс-анализаторов;
- экспериментально подтверждена возможность реализации представляемого в данной работе нового режима работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов.

Достоверность научных выводов работы подтверждается хорошим согласованием:

- теории с результатами проводимого числового моделирования;
- результатов числового моделирования, полученных с помощью двух программ, основанных на разных алгоритмах и принципах расчета траекторий движения ионов в радиочастотных полях;
- результатов числового моделирования с полученными экспериментальным путем данными.

Практическая ценность

Практическая ценность работы состоит в следующем:

- разработан и исследован новый режим работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов, позволяющий существенно улучшить их параметры;
- разработан анализатор для реализации нового режима работы, позволяющий осуществлять фокусировку ионного потока в продольном направлении независимо от начальных энергий ввода ионов в этом направлении;
- разработана конструкция электродной системы, позволяющей уменьшить протяженность краевого поля пролетных квадрупольных масс-анализаторов;
- создан экспериментальный масс-спектрометр на базе монополярного анализатора, принцип действия которого основан на новом режиме работы.

Реализация результатов работы

Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы использовались на кафедре «Общая и экспериментальная физика» РГРТУ при выполнении НИОКР по созданию масс-спектрометрической аппаратуры, а также внедрены в учебный процесс по дисциплине «Физические основы современных методов анализа вещества». Используемые в последующих разработках конструкции низкоэнергетического источника ионов, радиочастотного генератора и системы счета ионов впервые реализованы и внедрены в рамках договора ООО «Электроник» № 02/06 от 01 июня 2006 года с ЗАО «ЛГАР» г. Санкт-Петербург. Новый режим работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов и методика расчета траекторий движения ионов в краевых полях анализаторов использованы при создании экспериментального образца прибора в рамках договора ООО «Электроник» от 28 февраля 2008 года с ЗАО «Геркон-авто» г. Рязань по разработке технологической и конструкторской документации и изготовлению экспериментального образца масс-спектрометрического прибора.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. В квадрупольных масс-спектрометрах пролетного типа расположение рабочих точек ионов на линиях, параметр стабильности которых удовлетворяет условию $\beta = \cos(\pi/S)$, где S – целое число ($S > 1$), выбор времени пролета ионами анализатора, выражаемого в периодах радиочастотного напряжения, прикладываемого к электродам анализатора, кратного числу S , и ввод ионов под углом к продольной оси анализатора позволяют за счет реализации селективной фазовой и пространственной фокусировок ионов повысить чувствительность анализатора более чем на порядок.

2. В зависимости от наклона рабочей прямой существует оптимальное время пролета ионами краевого поля квадрупольного масс-анализатора пролетного типа, выражаемое в периодах радиочастотного

напряжения, прикладываемого к электродам анализатора, при котором коэффициент захвата ионов максимален.

3. Установленная на входе и выходе анализатора квадрупольная ячейка с продольным полем позволяет уменьшить протяженность краевого поля, сохраняя квадратичное распределение потенциала, и реализовать максимальный коэффициент захвата ионов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались на Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы», Москва, 2005 г., III Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы» Москва, 2009 г., и обсуждались на методических семинарах в РГРТУ на кафедре общей и экспериментальной физики.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 21 печатная работа, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в «Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ», 2 работы в материалах всероссийских научно-технических конференций с международным участием и 3 патента РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка цитируемой литературы из 71 наименования, и изложена на 105 страницах машинописного текста и содержит 37 рисунков.

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность моему учителю и наставнику доктору технических наук, профессору Эрнсту Пантелеймоновичу Шеретову за помощь в работе, поддержку и обсуждение полученных результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность диссертационной работы и приведены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен обзор литературы, сформулированы задачи, решаемые в работе, проведено обоснование структуры диссертации.

Повышение чувствительности пролетных квадрупольных масс-анализаторов требует повышения эффективности захвата избранных ионов в объеме электродной системы и обеспечения их фокусировки в области вывода ионного потока из анализатора.

Повышение эффективности захвата ионов требует перевода их рабочих точек на диаграмме стабильности от границ стабильной зоны в ее глубину.

Необходимость селективного выделения избранных ионов при работе в глубине стабильной зоны требует разработки режимов работы пролетных квадрупольных масс-спектрометров, основанных на иных принципах.

пах, чем традиционно используемый в квадрупольной масс-спектрометрии принцип разделения ионов на имеющие стабильные и нестабильные амплитуды колебаний.

Разработка нового режима работы масс-анализаторов требует его всестороннего исследования путем числового моделирования как в «идеальных» условиях, так и в условиях, приближенных к реальным, т.е. моделирования с учетом разброса вводимых ионов по начальным энергиям и при наличии краевых полей, характерных для анализаторов пролетного типа.

Учет краевых полей анализаторов требует проведения анализа влияния входного краевого поля на эффективность захвата ионов в объеме анализатора и влияния выходного краевого поля на величину выходного ионного потока.

Для подтверждения возможности практической реализации нового режима работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов и исследования его реальных параметров требуется проведение эксперимента.

Во второй главе приводится описание нового режима работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов, который назван режимом «трехмерной фокусировки» и основан на особенностях траекторий движения ионов в глубине стабильной области (патент РФ № 2399985). В частности, зная значение параметра стабильности для любой рабочей точки на диаграмме стабильности, можно найти период низкочастотных колебаний ионов, кратный целому числу периодов основного радиочастотного напряжения, прикладываемого к электродам анализатора. Искомый период задает временной отрезок, на обоих концах которого координата и скорость ионов повторяются с точностью до знака. Это позволяет добиться точной передачи ионов с входа анализатора на его выход. Таким образом, путем выбора на диаграмме стабильности рабочих точек можно обеспечить 100 %-ю трансмиссию ионного потока через анализатор. При этом сортировка ионов по удельным зарядам будет осуществляться за счет селективной фазовой и пространственной фокусировок избранных ионов на вход выходного канала. Селективную фазовую фокусировку избранных ионов осуществляют путем размещения рабочих точек анализируемых ионов на линиях, для которых параметр стабильности определяется соотношением:

$$\beta_0 = \cos \frac{\pi}{S},$$

где S – целые числа ($S=2, 3, \dots$), а энергия вводимых в анализатор ионов выбирается такой, чтобы время пролета избранных ионов, выражаемое в периодах радиочастотного напряжения, прикладываемого к электродам анализатора, между выходом в анализатор и входом было равно или кратно числу S . Селективную двойную пространственную фокусировку избранных ионов на вход выходного канала осуществляют путем совмещения их рабочей точки на общей диаграмме стабильности с точкой пересечения линий квазистабильности, соответствующих y и x координатным

осям, для которых значения параметров стабильности таковы, что S_x и S_y кратны. Формирование массового пика в глубине диаграммы стабильности осуществляется путем ввода ионов под углом к продольной оси.

Путем числового моделирования траекторий движения ионов в пролетных квадрупольных масс-анализаторах исследуются параметры представленного режима работы и сравниваются с параметрами традиционного режима.

Исследованы два варианта режима «трехмерной фокусировки». Первый вариант реализуется при отсутствии постоянной составляющей радиочастотного поля анализатора. Преимуществами такого режима являются более простая настройка на рабочую точку, возможность ввода ионов с высокими составляющими скорости в направлении осей x и y , малое время сортировки ионов и, как следствие, возможность либо повысить энергию вводимого потока, либо уменьшить длину электродной системы. К недостаткам можно отнести зависимость коэффициента трансмиссии ионов и разрешающей способности от разброса ионов по энергиям в продольном направлении и «обогащение» спектра масс дополнительными побочными пиками, возникающими в рабочих точках, для которых период низкочастотных колебаний ионов оказывается кратным периоду в избранной рабочей точке. Последний недостаток может быть устранен путем реализации тандемных систем.

Второй вариант предполагает наличие постоянной составляющей радиочастотного поля. Его преимуществами по сравнению с первым вариантом являются отсутствие побочных пиков и слабая зависимость разрешающей способности от разброса ионов в продольном направлении. Это можно объяснить следующим образом. Наличие постоянной составляющей приводит к тому, что при изменении рабочей точки или времени пролета через анализатор происходит рассогласование условий фокусировки ионов по x - и y -координатам из-за разности параметров низкочастотных колебаний по этим координатам. К его недостаткам можно отнести более сложную настройку на рабочую точку и зависимость коэффициента трансмиссии ионов от разброса по продольным энергиям вводимых ионов.

Проведенное сравнение коэффициентов трансмиссии ионов при работе монополярного анализатора и фильтра масс в режиме «трехмерной фокусировки» и в традиционном режиме показало преимущество первого. При одинаковой разрешающей способности, определяемой по уровню 0,1, значения коэффициентов трансмиссии ионов в режиме «трехмерной фокусировки» более чем на порядок превышают их значение в традиционном режиме работы. Пример, демонстрирующий это, представлен на рис.1. Кроме этого, стоит отметить, что в приведенном примере в режиме «трехмерной фокусировки» время пролета ионов через анализатор, необходимое для достижения выбранной разрешающей способности, сокращается в 3,2 раза для фильтра масс и в 1,8 раза для монополярного анализатора по отношению к времени, характерному для традиционного режима. Это позволяет во столько же раз уменьшить длину электродной системы или же

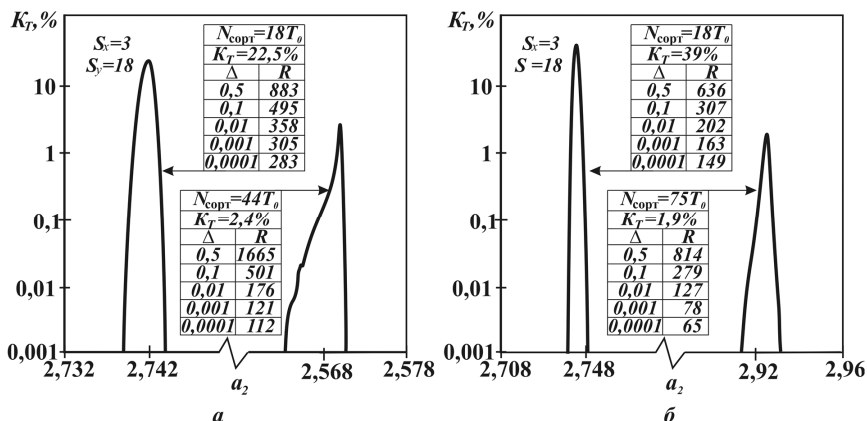


Рис.1. Формы массовых пиков монополярного анализатора (а) и фильтра масс (б), рассчитанных для традиционного режима и режима «трехмерной фокусировки»

увеличить энергию ионов в продольном направлении оси анализатора в 10,2 раза для фильтра масс и в 3,2 раза для монополярного анализатора. Уменьшение длины анализатора позволяет повысить точность изготовления электродных систем и снизить требование по предельному значению давления в вакуумной камере, а увеличение энергии позволяет уменьшить относительный разброс ионов по энергиям в продольном направлении.

В последней части данной главы представлено описание анализатора (патент РФ № 2458428), позволяющего устранить негативное влияние разброса ионов по начальным энергиям в продольном направлении при реализации режима «трехмерной фокусировки». В качестве основы для реализации этого была взята известная ранее электродная система, электроды которой задаются уравнениями вида:

$$y_a^2 = x^2 - (1 + p_0)y^2 + p_0z^2,$$

$$(1 + p_0)y_a^2 = (1 + p_0)y^2 - x^2 - p_0z^2,$$

где $p_0 = \frac{x_a^2}{z_a^2}$, а x_a , y_a , z_a – минимальные расстояния от центра системы до

электродов. В такой системе вдоль оси z присутствует квадратичное распределение поля. Наличие этого распределения приводит к тому, что если вводить ионы с плоскости $z=0$ в направлении оси z , то время их возврата на эту плоскость будет определяться только параметрами анализатора и не будет зависеть от начальной энергии ионов в этом направлении. Однако ранее проблема практического использования этой электродной системы заключалась не только в возможности ее изготовления, но и в сложности разделения в пространстве входного и выходного потоков ионов. Режим «трехмерной фокусировки» позволяет решить данную проблему и разграничить в пространстве области ввода и вывода ионов в подобном устройстве. Задав условия кратности параметров S_x , S_y и S_z , определяемых из со-

отношения $\beta = \cos \frac{\pi}{S}$, и условие, при котором хотя бы по одной из координат x и y на плоскости $z=0$ имел место возврат ионов в точку с противоположной координатой, мы получим разделение ионных потоков в условиях их фокусировки. Модель подобной электродной системы и пример траектории движения ионов в ней приведены на рис.2. Результаты численного моделирования формы массовых пиков, полученных при отсутствии разброса ионов по энергиям в продольном направлении и при его наличии, показывают эффективность представленной системы. Даже 80 %-й разброс ионов по энергиям практически не оказывает влияния на форму массового пика.

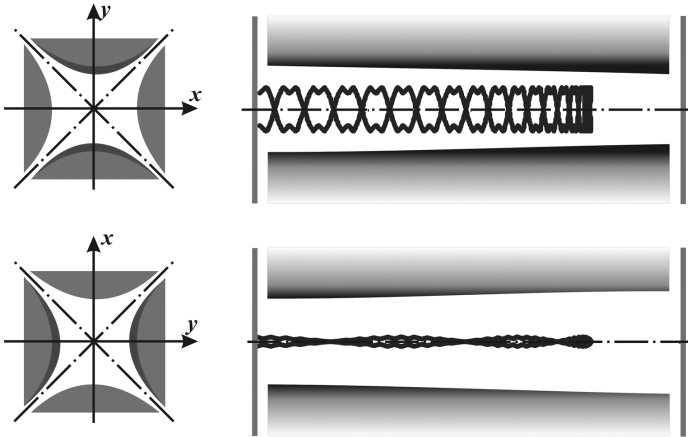


Рис.2. Модель электродной системы и траектория движения ионов в ней

Во третьей главе исследуется влияние краевых полей на чувствительность пролетных квадрупольных масс-анализаторов.

В первой части данной главы приводится описание методики расчета траекторий движения ионов в краевых полях. В основу этой методики положена следующая идея. Вводимые в анализатор ионы движутся в радиочастотном поле, возрастающем по амплитуде. Это движение эквивалентно перемещению рабочих точек ионов на диаграмме стабильности вдоль рабочей прямой. Таким образом, зная распределение потенциала в краевом поле анализатора, можно задать функцию изменения амплитуды радиочастотного напряжения, питающего электроды анализатора, от z -координаты, при которой распределение потенциала поля в области движения ионного потока было бы близко к распределению потенциала краевого поля анализатора. Используя эту функцию, можно получить закон изменения положения рабочей точки ионов на диаграмме стабильности от координаты z и произвести расчет траекторий движения ионов, используя известные уравнения движения ионов в квадрупольных полях. На основе этих представлений была создана программа для численного моделирова-

ния траекторий движения ионов в краевых полях анализаторов. Правильность ее работы контролировалась путем проведения расчетов в выборочных точках при аналогичных условиях с помощью пакета прикладных программ Simion 3D Version 8 [Scientific Instrument Services, Inc.//www.simion.com].

Во второй части данной главы исследуется влияние времени пролета ионами входного краевого поля на амплитуду их колебаний в анализаторе. Под временем пролета здесь и далее понимается не абсолютное значение данного параметра, а величина, нормированная на период радиочастотного напряжения, прикладываемого к электродам анализатора. Показано, что при параллельном продольной оси анализатора вводе ионов по x -координате наблюдается снижение усредненной по начальным фазам амплитуды колебаний ионов с ростом времени пролета ими краевого поля. Объясняется это следующим образом. Анализ показывает, что перемещение рабочей точки на диаграмме стабильности от границы стабильной области к ее центру приводит к снижению амплитуд колебаний ионов и наоборот. И чем медленнее изменяется координата рабочей точки, тем в большей степени проявляется данный эффект. Аналогичный эффект имеет место и для y -координаты. Однако по этой координате рабочие точки ионов большую часть времени движения в краевом поле анализатора находятся в нестабильной области, поэтому здесь наблюдается конкуренция двух разнонаправленных процессов: снижение амплитуды колебаний ионов вследствие перемещения рабочей точки и ее увеличение из-за воздействия нестабильной области. Поэтому по y -координате существует оптимальное время пролета ионами краевого поля, при котором усредненная по начальным фазам амплитуда колебаний ионов минимальна. В этом случае зависимость коэффициента захвата ионов в объеме анализатора от их времени пролета краевого поля имеет максимум, значение которого в 3-3,5 раза превышает значение коэффициента захвата ионов, характерное для «неискаженного» поля. Наличие y ионов в поперечном направлении начальной скорости приводит к снижению указанного соотношения (рис.3). Значение оптимального времени пролета краевого поля зависит от угла наклона рабочей прямой. Чем меньше угол наклона рабочей прямой, тем выше значение оптимального времени пролета. Это объясняется тем, что при снижении угла наклона рабочей прямой ослабляется воздействие нестабильной области и поэтому оптимум смещается в сторону больших времен. Учет обнаруженного эффекта снижения амплитуд колебаний ионов при их пролете через входное краевое поле при традиционном режиме работы протонных масс-анализаторов позволяет обеспечить максимально возможный для этого режима коэффициент захвата ионов.

Ввод ионов под углом к продольной оси анализатора, характерный для режима «трехмерной фокусировки», при составляющих скорости в поперечном направлении, близких к максимально возможным значениям, но не вызывающих значительных потерь ионов на электродах анализатора, приводит к тому, что зависимость коэффициента захвата от времени

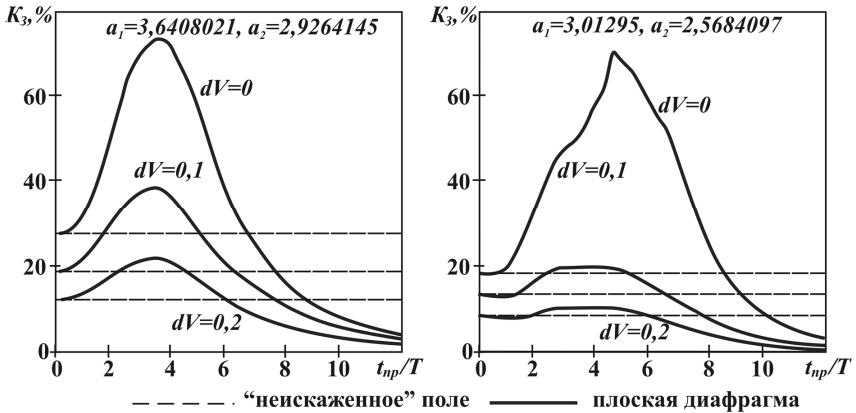


Рис.3. Зависимость коэффициента захвата ионов в объеме анализатора от их времени пролета входной краевой области (разброс по скоростям в поперечном направлении dV указан в отн.ед.)

пролета ионами входного краевого поля видоизменяется. В пределах времен пролета ионов от 0 до 2-2,5 периода радиочастотного напряжения, прикладываемого к электродам анализатора, значение коэффициента захвата слабо отличается от значения, характерного для «неискаженного поля». За пределами указанного диапазона коэффициент захвата резко падает до нуля. Это продемонстрировано на рис.4.

В третьей части данной главы описывается электродная система, получившая название «квадрупольной ячейки» и позволяющая уменьшить протяженность краевого поля и улучшить его качество за счет сохранения гиперболичности (патент РФ № 2447539). Эта система позволяет при традиционном режиме анализа оптимизировать протяженность краевого поля для получения максимальной чувствительности, а в режиме «трехмерной фокусировки» – расширить допустимый диапазон энергий в продольном направлении в сторону меньших значений. Указанная электродная система представляет собой результат еще одной модификации квадрупольного поля.

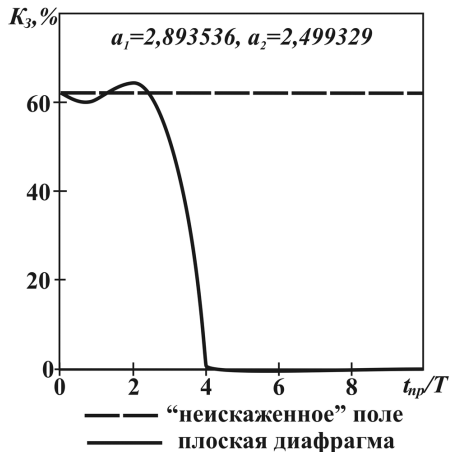


Рис.4. Зависимость коэффициента захвата ионов от их времени пролета краевого поля в режиме «трехмерной фокусировки»

Если за основу взять уравнение распределения потенциала вида:

$$\varphi(x, y, z) = \varphi_y \left[\frac{y^2 - x^2}{y_a^2} - \frac{z}{l} (K_0^2 - 1) \right],$$

где $K_0 = \frac{y_{al}}{y_a}$, y_a и y_{al} – характерные размеры анализатора при $z = 0$ и $z = l$ соответственно, φ_y – потенциал гиперболического электрода, тогда, последовательно применив к нему значения потенциалов гиперболического φ_y и уголкового ($\varphi(x, y, z) = 0$) электродов, можно найти уравнения, описывающие поверхности квадрупольной ячейки:

$$\frac{y^2 - x^2}{y_a^2} = 1 + \frac{z}{l} (K_0^2 - 1), \quad (1)$$

$$\frac{y^2 - x^2}{y_a^2} = \frac{z}{l} (K_0^2 - 1). \quad (2)$$

На рис.5 представлен пример такой квадрупольной ячейки для монополярного анализатора.

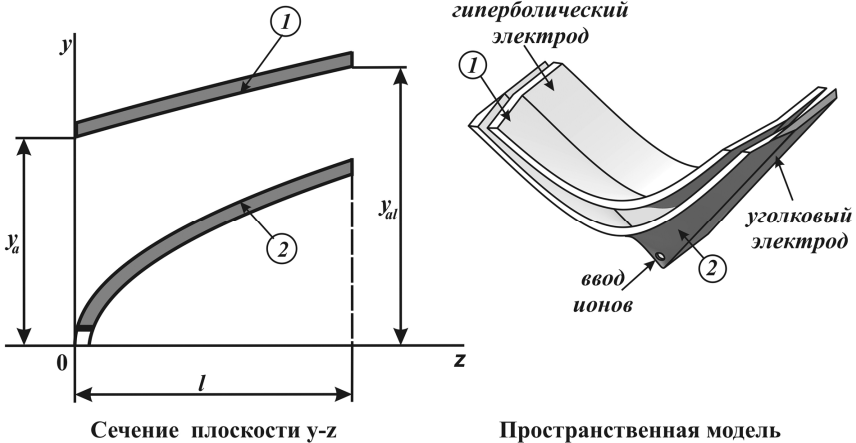


Рис.5. Сечение и модель квадрупольной ячейки для монополярного анализатора

На нем показано сечение этой ячейки в плоскости y - z . Внутренний профиль электрода 1 описывается соотношением (1). Внутренний профиль электрода 2 – соотношением (2). Рядом приведена пространственная модель ячейки в сочетании с частью анализатора. На ней часть гиперболического электрода соединяется с электродом 1; а часть уголкового – с электродом 2. Геометрические параметры представленной ячейки: $l=30$ мм, $y_a=6$ мм и $K_0=2$.

Для фильтра масс представленную систему необходимо модифицировать следующим образом. Мысленно разбиваем его по асимптотам на

четыре части. Каждая из частей будет представлять собой «монополь», и системы ввода и вывода ионов можно построить из комбинации набора квадрупольных ячеек. При этом электроды 1 будут изготовлены в виде единого моноблока, а электроды 2 останутся в исходном виде. На рис.6 приведен пример подобной системы для фильтра масс. Недостатком представленной системы является наличие поверхностей сложного профиля. В качестве альтернативы можно использовать упрощенную модель, приведенную ниже и представляющую собой электрод в виде пирамиды, в грани которой вставлены тонкие пластины. Данная конструкция также позволяет задавать протяженность краевого поля, но, в отличие от исходной системы, она не обеспечивает квадратичное распределение потенциала в краевой области.

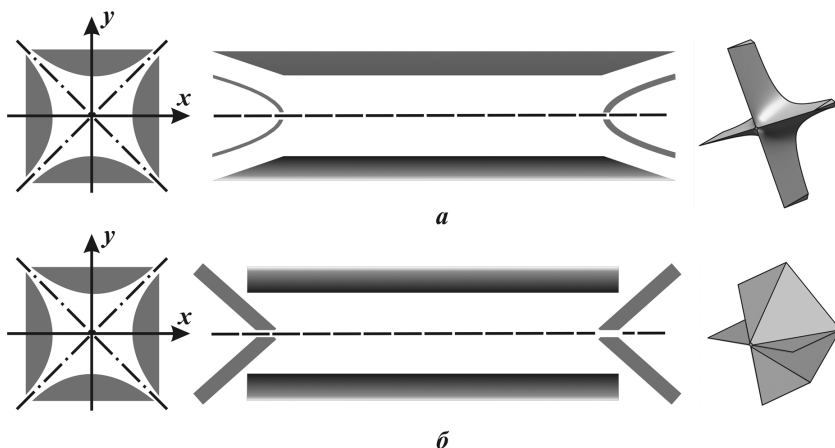


Рис.6. Модель центрального электрода квадрупольной ячейки (а) и ее упрощенный аналог (б) для фильтра масс

В последней части данной главы исследуется влияние выходной краевой области на коэффициент трансмиссии ионов в случае вывода ионов из анализатора через приосевую область анализатора. Показано, что в этом случае наличие выходной краевой области оказывает слабое влияние на коэффициент трансмиссии.

В четвертой главе проводится экспериментальное исследование нового режима работы пролетных квадрупольных масс-анализаторов на примере монополярного анализатора.

В первой части данной главы приводится описание экспериментальной установки и условий проведения исследования. Особое внимание уделено вопросам стабильности работы генератора радиочастотного импульсного напряжения, прикладываемого к электродам анализатора, и помехозащищенности системы регистрации сигнала. Представлено подробное описание решения указанных вопросов в рамках данной работы.

Во второй части приведены результаты исследования экспериментальной установки и показано соответствие полученных данных результатам числового моделирования. Экспериментальным путем была получена серия спектров остаточного газа при изменении времени пролета ионов через анализатор. На основе этих данных получена зависимость интенсивности пика, соответствующего 28 а.е.м, от энергии вводимых ионов. Для идентичных условий было проведено числовое моделирование формы массовых пиков и получена расчетная зависимость интенсивности пика от энергии вводимых ионов. Результат сравнения экспериментальной и расчетной зависимостей представлен на рис. 7. Из рисунка видно, что экспериментальные данные хорошо согласуются с данными числового моделирования. Отклонение наблюдается только при увеличении энергии. Объясняется это тем, что увеличение энергии ионов приводит к возрастанию ионного тока на выходе источника вследствие лучшей его фокусировки в области выходной диафрагмы. Расчет этот факт не учитывает, поэтому и возникает расхождение.

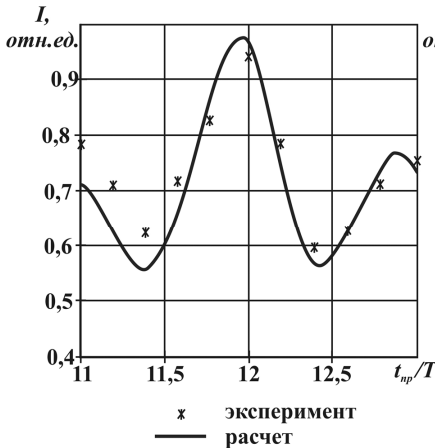


Рис.7. Зависимость интенсивности массового пика от времени пролета ионами анализатора

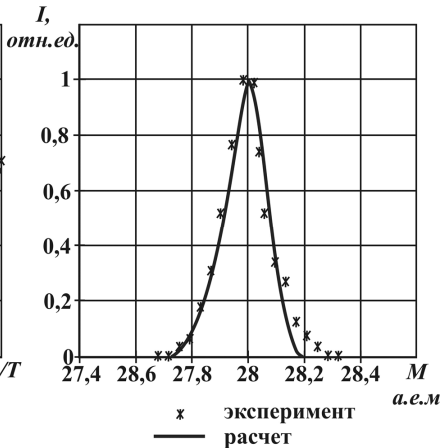


Рис.8. Форма массового пика

Был выделен массовый пик 28 а.е.м на спектре, полученном при энергии вводимых ионов, соответствующей 12 периодам радиочастотного напряжения, прикладываемого к монополярному анализатору. Путем числового моделирования была рассчитана форма данного пика и проведено сравнение (рис. 8). Получено хорошее соответствие этих данных. Также для этого пика была произведена оценка числа ионов, прошедших через анализатор на систему регистрации. Эта оценка подтвердила возможность реализации высокой чувствительности прелетных масс-анализаторов в режиме «трехмерной фокусировки».

В заключении приводятся основные результаты работы.

1. Предложен новый режим работы масс-анализаторов пролетного типа, основанный на селективной фазовой и пространственной фокусировках ионного потока в квадрупольных полях.

2. Проведено исследование предложенного режима работы путем численного моделирования. Определены его параметры, исследовано влияние на них разброса ионов по начальным энергиям и произведено сравнение данного режима с традиционным режимом работы. Показано, что режим «трехмерной фокусировки» позволяет более чем на порядок повысить коэффициент трансмиссии, снизить в несколько раз протяженность анализатора или увеличить энергию вводимых ионов в продольном направлении.

3. Предложено устройство пролетного квадрупольного анализатора, позволяющего исключить влияние разброса ионов по начальным энергиям в продольном направлении.

4. Проведено исследование влияния входного краевого поля на эффективность захвата ионов, вводимых в анализатор. Показано, что в зависимости от наклона рабочей прямой в традиционном используемом режиме работы пролетных квадрупольных анализаторов с вводом параллельного ионного потока вдоль продольной оси анализатора существует оптимальное время пролета ионами краевого поля, выражаемое в периодах радиочастотного поля, при котором коэффициент захвата максимален. Причем его значение в 3-3,5 раза превышает значение коэффициента захвата ионов, характерного для «неискаженных» полей. В режиме «трехмерной фокусировки» в случае, когда составляющие скорости в поперечном направлении близки к максимально возможным значениям, но не вызывают значительных потерь ионов на электродах анализатора, наличие краевого поля ограничивает минимально возможную энергию в продольном направлении.

5. Предложена конструкция квадрупольной ячейки с продольным полем, позволяющая уменьшить протяженность краевого поля, обеспечивая в нем квадратичное распределение потенциала, давая возможность оптимизировать время пролета ионами краевого поля для получения максимального коэффициента захвата в традиционном режиме работы анализатора и расширяя диапазон допустимых значений энергий ионов для режима «трехмерной фокусировки».

6. Проведено исследование влияния выходного краевого поля на коэффициент трансмиссии для частного случая, при котором ионный поток на выходе анализатора проходит вблизи от оси анализатора. Показано, что при этих условиях наличием выходного краевого поля можно пренебречь.

7. Создан экспериментальный масс-спектрометр на базе монополярного масс-анализатора для реализации нового режима работы. Проведено его исследование. Получено хорошее соответствие экспериментальных данных результатам численного моделирования.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. *Sheretov E. P., Philippov I.V., Karnav T.B., Fedosov E.V., Ivanov V.W.* Some properties of charged particle trajectories in quadrupole mass spectrometers. Part II. The results of trajectory analysis// *Mass Spectrom. Ion Processes.* 219, 2002. P.325–341.

2. *Sheretov E.P., Philippov I.V., Karnav T.B., Fedosov E.V., Ivanov V.W.* Fine structure of the stability diagram and the amplitude of ion oscillation within hyperboloidal mass spectrometers// *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 16, 2002. P.261–263.

3. *Sheretov E.P., Philippov I.V., Karnav T.B., Kolotilin B.I., Ivanov V.W.* Spiking structure of amplitude characteristics for ion trajectories in hyperboloidal mass spectrometers: the theory// *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 16, 2002. P.1652–1657.

4. *Sheretov E.P., Philippov I.V., Karnav T.B., Ivanov V.W.* Some properties of ion trajectories in the radial plane of an axially symmetric ion trap// *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 16, 2002, P.1658-1667.

5. *Иванов В.В., Гриник В.В.* Ввод ионов извне в возрастающее ВЧ поле// *Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 2002. С.71-76.*

6. *Иванов В.В., Сорокина М.В.* Моделирование источника ионов для монопольного масс-спектрометра// *Научное приборостроение: межвуз. сб. Науч. тр. Рязань, 2005. С.84-89.*

7. *Иванов В.В., Сорокина М.В.* Экспериментальное исследование источника ионов для монопольного масс-спектрометра// *Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 2005. С.90-96.*

8. *Шеретов Э.П., Дубков М.В., Иванов В.В., Карнав Т.Б., Малютин А.Е.* Триполь (фильтр масс с угольным электродом)// *Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»: тезисы докладов. Москва, 2005. С.189.*

9. *Шеретов Э.П., Дубков М.В., Колотилин Б.И., Веселкин Н.В., Иванов В.В.* Гиперboloидный масс-спектрометр для космической станции «Фобос-грунт»// *Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 2006. С.10-15.*

10. *Холопов С.И., Нечаев А.И., Малютин А.Е., Иванов В.В.* Модуль управления хромато-масс-спектрометром// *Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 2006. С.30-33.*

11. *Иванов В.В.* Особенности движения ионов в анализаторе ГМС типа «трехмерная ловушка» при питании электродов динамически изменяющимся ВЧ напряжением// *Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 2006. С.45-64.*

12. *Шеретов Э.П., Дубков М.В., Иванов В.В., Карнав Т.Б., Малютин А.Е.* Триполь (фильтр масс с угольным электродом)// *Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань, 2006. С.65-71.*

13. *Иванов В.В.* Особенности движения ионов в динамически изменяющихся ВЧ полях гиперболических масс-спектрометров типа «трехмерная ловушка»// Вестник РГРТА. Рязань, 2006. С.94-99.

14. *Иванов В.В., Карнав Т.Б., Дубков М.В.* Гиперболические масс-спектрометры пролетного типа для космических исследований// Перспективные проекты и технологии. Инженерный инновационный журнал. Выпуск 1. Рязань, 2006. С.53-57.

15. *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: журнал ВМСО. Том 6. № 4, Москва, 2009. С.295-301.

16. *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)// III Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и ее прикладные проблемы»: тезисы докладов. Москва, 2009, с.186.

17. *Sheretov E.P., Vikulov V.V., Karnav T.B., Ivanov V.V., Petrov V.V.* New Possibilities and Prospects for Development of Quadrupole Transit Time Mass Spectrometers (Monopole, Tripole, Mass Filter)// Journal of Analytical Chemistry. 2010. Vol.65. No.13. P. 1397-1404.

18. *Дубков М.В., Иванов В.В.* Система ввода и вывода ионов в гиперболических масс-спектрометрах на основе квадрупольных ячеек с продольным квадрупольным полем// Вестник РГРТУ. Рязань, 2012. № 3 (Выпуск 41). С.104-107.

19. *Шеретов Э.П., Викулов В.В., Карнав Т.Б., Иванов В.В., Петров В.В., Шеретов А.Э.* Способ анализа ионов по удельным зарядам в квадрупольных масс-спектрометрах пролетного типа (монополь, триполь и фильтр масс): пат. № 2399985 Рос. Федерация; заявл. 20.04.2009; опубл. 20.09.2010. Бюл. № 26.

20. *Шеретов Э.П., Викулов В.В., Карнав Т.Б., Иванов В.В., Петров В.В., Шеретов А.Э.* Анализатор пролетного квадрупольного масс-спектрометра (типа фильтр масс, «монополь» и «триполь»): пат. № 2447539 Рос. Федерация; заявл. 25.05.2009; опубл. 10.04.2012. Бюл. № 10.

21. *Шеретов Э.П., Викулов В.В., Карнав Т.Б., Иванов В.В., Петров В.В., Шеретов А.Э.* Анализатор квадрупольного масс-спектрометра пролетного типа с трехмерной фокусировкой: пат. № 2458428 Рос. Федерация; заявл. 25.11.2009; опубл. 10.08.2012. Бюл. № 22.

Иванов Владимир Васильевич

Разработка и исследование режима работы пролетных
квадрупольных масс-анализаторов в условиях повышенной
эффективности захвата и удержания заряженных частиц

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 13.11.13. Формат бумаги 60×84 1/16.

Бумага ксероксная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,0.

Тираж 100 экз.

Рязанский государственный радиотехнический университет.

390005, Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

Редакционно-издательский центр РГРТУ.