

УДК 621.384.668.8: 621.3.032.26

© А. Г. Кузьмин, П. В. Михновец

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ ФОРМУ ПИКА КВАДРУПОЛЬНОГО МАСС-АНАЛИЗАТОРА

Работа посвящена изучению формы масс-спектрометрических пиков квадрупольных масс-анализаторов с электродами круглой формы. На основании анализа литературы делаются выводы о влиянии режима работы масс-анализатора, характера пространственного распределения ионов в пучке, кинетической энергии ионов и ряда других факторов на форму масс-спектрометрического пика. Сделанные выводы подтверждаются моделированием формы пика с помощью программы моделирования ионно-оптических систем SIMION.

ВВЕДЕНИЕ

Развиваемые в последнее время подходы к обработке спектрометрической информации, получившие название аппаратно-ориентированных вейвлетов (аплетов) [1], позволяют существенно улучшить такие аналитические характеристики приборов, как чувствительность и разрешающую способность, программно-алгоритмическими методами. Для успешной реализации подобных подходов необходимо априорное знание аппаратной функции аналитического прибора, под которой на практике обычно понимают форму индивидуального пика, а также точное представление о характере влияния рабочих параметров аналитического прибора на форму пика. В частности, если форма масс-спектрометрических пиков меняется по мере сканирования или при перестройке режима работы масс-спектрометра, эта аппаратная особенность должна быть учтена при разработке метода анализа спектров, ориентированного на данный прибор.

Идея повышения аналитических характеристик квадрупольных масс-спектрометров с помощью современных методов обработки сигналов представляется чрезвычайно перспективной и актуальной. Однако, как упоминалось выше, для успешного развития метода обработки спектров квадрупольного масс-спектрометра необходимо знать форму пика, а также представлять характер влияния рабочих параметров масс-спектрометра на форму пика. Эта информация может быть получена как на основании данных аналитической теории квадрупольных масс-спектрометров [2], так и на основании данных численного моделирования [3–6], представленных в литературе.

Целью настоящей работы является выявление основных факторов, определяющих форму пика квадрупольного масс-спектрометра, а также проверка выявленных на основе анализа литературы закономерностей с помощью численного моделирования.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Используемая в настоящей работе математическая модель квадрупольного масс-анализатора была построена с помощью системы моделирования SIMION [7]. Моделируемая система представляет собой четыре цилиндрических попарно соединенных электрода, помещенных внутрь цилиндрического экрана. Отношение радиуса электродов к радиусу экрана до оптической оси, составляло $r/r_0 = 1.127$, отношение радиуса экрана к радиусу электродов $R/r_0 = 4.27$. Длина системы составляла $64r_0$. Общий моделируемый объем составил 1300×1300 ячеек.

На электроды подавалась суперпозиция постоянного U и переменного V потенциалов:

$$U(t) = \pm(U + V \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi)), \quad (1)$$

где ω — частота переменной составляющей, t — время полета иона, φ — начальная фаза влета иона в масс-анализатор. Изменение во времени потенциалов на электродах, а также генерация условий влета ионов в квадруполь (начальные координаты и компоненты скоростей, фазы влета) осуществлялось с помощью подпрограмм, написанных на языке системы SIMION. Математическая обработка результатов расчетов проводилась в системе Mathcad. Детальное описание, а также тестирование модели приведено в предыдущей работе [8].

КАЧЕСТВЕННОЕ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПИСАНИЕ ФОРМЫ ПИКА

На рис. 1 представлен результат численного расчета формы линии для параллельного пучка ионов с отношением массового числа к заряду 40 а.е.м./е, входящего в квадрупольный масс-анализатор, математическая модель которого была описана ранее, а также расчет, произведенный на

основе аналитической теории для идеального гиперболического поля (алгоритм расчета приводится в монографии [2], с. 30–42).

Прежде всего отметим, что максимум пика соответствует массе, превышающей целое значение. Это объясняется алгоритмом расчета масс, применявшимся в настоящей работе. Из аналитической теории [2] известно, что масса иона m , совершающего стабильные колебания в гиперболическом поле, связана с амплитудой высокочастотной составляющей соотношением

$$m = \frac{4e}{q_0 r_0^2 \omega^2} V. \quad (2)$$

Отсюда для амплитуды V_{MAX} , соответствующей максимуму пика, находилась масса, соответствующая максимуму пика:

$$m_{\text{MAX}} = \frac{4e}{q_0 r_0^2 \omega^2} V_{\text{MAX}}. \quad (3)$$

Однако, согласно данным работы [3], координаты (a_0^*, q_0^*) вершины диаграммы стабильности для масс-анализатора с электродами круглой формы отличаются от (a_0, q_0) , получаемых для идеального гиперболического поля [2], а именно:

$$\begin{aligned} a_0^* &> a_0 = 0.23697, \\ q_0^* &> q_0 = 0.70601. \end{aligned} \quad (4)$$

Это значит, что для масс-анализатора с электродами заданной формы максимуму пика будет соответствовать масса, определяемая из соотношения

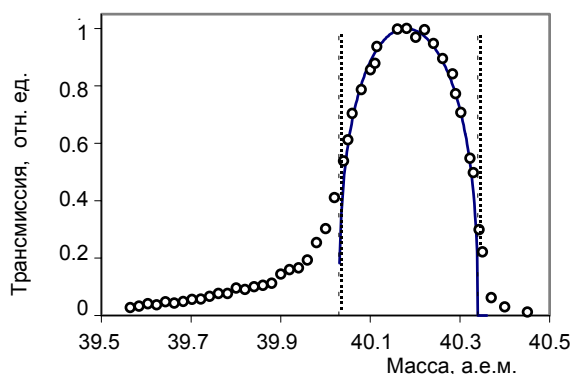


Рис. 1. Форма линии масс-спектра.
 ○ — численный расчет на основании модели;
 сплошная линия — аналитический расчет [2];
 пунктир — границы области стабильности

$$m_0 = \frac{4e}{q_0^* r_0^2 \omega^2} V_{\text{MAX}}. \quad (5)$$

Записав отношения величин (5) и (3), получим оценку для q_0^* :

$$q_0^* = q_0 \frac{m_{\text{MAX}}}{m_0} = 0.710 \pm 0.001. \quad (6)$$

Это согласуется с данными работы [3], в которой для масс-анализатора с круглыми электродами с отношением радиусов $r/r_0 = 1.16$ было получено значение $q_0^* = 0.7104$. Следует отметить, что и в работе [4] также отмечается сдвиг максимума пика на величину того же порядка, что и в нашем случае, но он направлен в сторону меньших масс. К сожалению, в [4] не описывается алгоритм расчета масс, и это не дает возможности судить о причине полученного сдвига.

После введения соответствующего сдвига аналитической формы можно достаточно точно описать центральную часть пика, ограниченную пунктирными линиями, соответствующими границам диапазона стабильности. Границы диапазона стабильности построены через точки, в которых аналитическая функция равна нулю. Характерным является то, что центральная часть пика асимметрична, фронт со стороны меньших масс более крутой.

Аналитическая теория позволяет получить выражение для формы пика в предположении бесконечной длины масс-анализатора. Ограниченная длина реального квадрупольного масс-анализатора приводит к тому, что, при благоприятных начальных условиях (достаточно малые начальные отклонения и соответствующая фаза влета) амплитуда колебаний "нестабильных" ионов не успеет превысить радиуса поля, и ионы пройдут масс-анализатор. Это приводит к образованию протяженных крыльев пика, которые увеличивают его ширину, ухудшают разрешающую способность и изотопическую чувствительность.

Основываясь на аналитической теории, можно определить влияние на форму пика характеристик пучка, характеристик и настройки масс-анализатора. Как было показано выше, форму масс-спектрометрического пика можно рассматривать как результат двух составляющих: центральной части пика, образуемой ионами со стабильными траекториями, и "крыльев", образуемых ионами с нестабильными траекториями.

Центральная часть пика для входящего параллельного пучка квадратного сечения хорошо описывается аналитической функцией, в которую входят только ширина пика Δm , определяемая полосой пропускания Δq , и относительная ширина ионного пучка, входящего в масс-анализатор,

R_0/r_0 , где R_0 — ширина пучка, r_0 — расстояние от оси квадрупольного масс-анализатора до электродов. Таким образом, форма центральной части пика, как и его интенсивность в максимуме (I_0), будет зависеть только от относительной ширины пучка R_0/r_0 и параметра настройки масс-анализатора, определяемого как отношение постоянной и переменной составляющих поля, приложенного к электродам $\lambda = \frac{U}{V}$. Чем ближе параметр

настройки к теоретически предсказанному значению $\lambda_0 = 0.19784$ [2], тем выше будет достигаемая разрешающая способность и меньше коэффициент трансмиссии масс-анализатора. Для удобства в настоящей работе параметр настройки измерялся как отношение $K = \lambda/\lambda_0$.

Крылья пиков, как указывалось ранее, образуются ионами, имеющими нестабильные траектории, однако вследствие ограниченности длины анализатора не успевшими нейтрализоваться на электродах. Аналитическая теория не позволяет их точно описать, и рассчитать их вклад в форму пика можно только методом математического моделирования. Тем не менее, основываясь на аналитической теории, можно сделать вывод о том, что на интенсивность крыльев влияют:

- угловое и пространственное распределения ионов в пучке (характеристики пучка, определяющие вероятность реализации "благоприятного" набора начальных условий);

- время ξ , проведенное ионами в масс-анализаторе (выраженное в циклах ВЧ-поля и определяемое длиной масс-анализатора L , энергией ионов E и рабочей частотой f):

$$\xi = \frac{L \cdot f}{2\sqrt{\frac{E}{2m}}}$$

При этом параметр настройки масс-анализатора не влияет на интенсивность крыльев.

Далее на конкретных примерах будет рассмотрено влияние характеристик пучка, характеристик и режима работы масс-анализатора на форму пика.

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ В ПУЧКЕ НА ФОРМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ПИКА

На рис. 2 показана форма масс-спектрометрического пика, рассчитанная для двух различных распределений: параллельного пучка конечной ширины и пучка, расходящегося из точки. Расчеты проводились для одного и того же режима работы масс-анализатора (параметр настройки $\lambda/\lambda_0 = 0.995$).

Сравнивая эти кривые, можно отметить ряд существенных отличий. Пики смещены друг относительно друга на величину порядка 0.02 а.е.м.

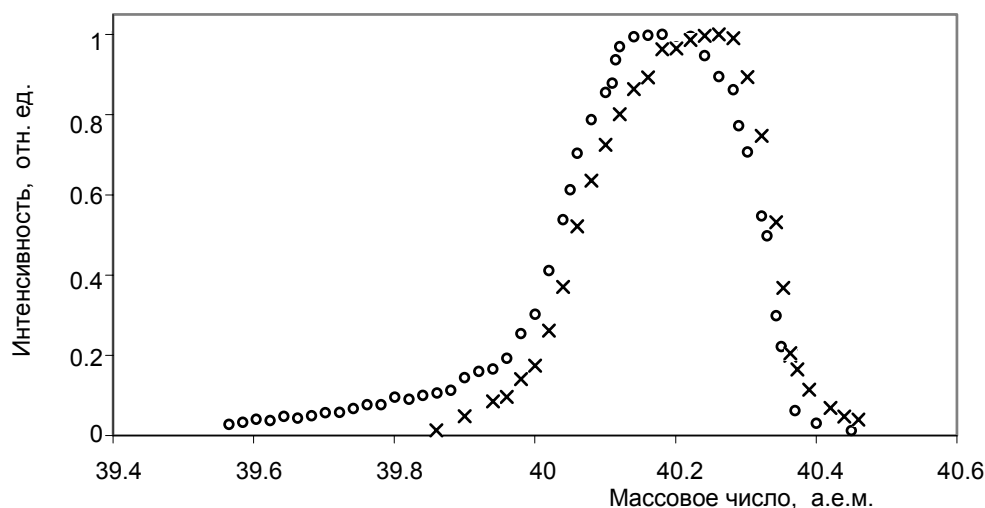


Рис. 2. Форма линии в случае параллельного и расходящегося пучков.
o — параллельный, x — расходящийся

При этом хорошо заметны отличия в форме центральной части пика и в протяженности крыльев. С помощью аналитической теории (выведенной для параллельного пучка) не удастся описать форму центральной части пика расходящегося пучка. Однако ширина обоих пиков на уровне 50 % высоты одинакова (0.29 ± 0.01 а.е.м.).

В работах [4, 5], в которых моделировался параллельный входной пучок, наблюдалось длинное прямое крыло с явно выраженным перегибом, подобно обозначенному на рис. 2 "параллельным". В то же время в работах [3, 6], в которых моделировался не только масс-анализатор, но и источник ионов, была получена форма линии с существенно более крутыми фронтами, согласующаяся с экспериментальными данными и подобная обозначенной на рис. 2 "расходящийся".

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ПРЕБЫВАНИЯ ИОНОВ В МАСС-АНАЛИЗАТОРЕ НА ФОРМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ПИКА

Как было показано выше, время, проведенное ионами в масс-анализаторе, существенно влияет на форму масс-спектрометрического пика, поскольку оно определяет вероятность прохождения масс-анализатора ионами, имеющими нестабильные траектории, и, следовательно, интенсивность

крыльев. На рис. 3 представлен результат расчета формы линии для параллельных пучков разной энергии. По мере увеличения энергии (т. е. уменьшения времени пребывания ионов в поле масс-анализатора) наблюдается увеличение вклада крыльев, и форма пика все более отличается от аналитической (напомним, рассчитанной для бесконечной длины масс-анализатора).

Отметим, что время пребывания иона существенно влияет на интенсивность крыльев и в гораздо меньшей степени — на их протяженность. С уменьшением энергии протяженность крыльев практически не меняется.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА НАСТРОЙКИ МАСС-АНАЛИЗАТОРА НА ФОРМУ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ПИКА

Влияние параметров настройки масс-анализатора на форму масс-спектрометрического пика показано на рис. 4.

Как и ожидалось, по мере приближения к вершине диаграммы стабильности ($K = \lambda/\lambda_0 \rightarrow 1$) одновременно уменьшаются и интенсивность, и ширина пиков. Абсолютная величина протяженности и интенсивности крыльев практически не меняются, однако вследствие уменьшения ширины пика они проявляются все более явно.

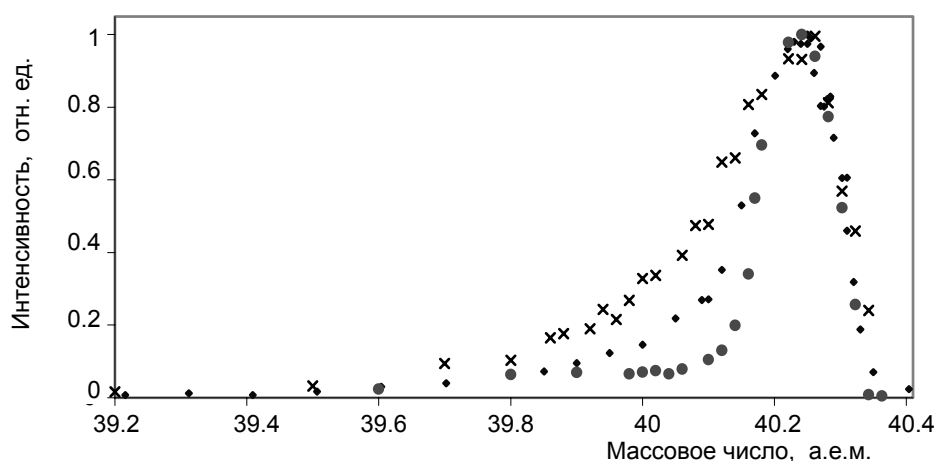


Рис. 3. Влияние энергии ионов на форму масс-спектрометрического пика.
● — 4 эВ, ◆ — 10 эВ, × — 20 эВ

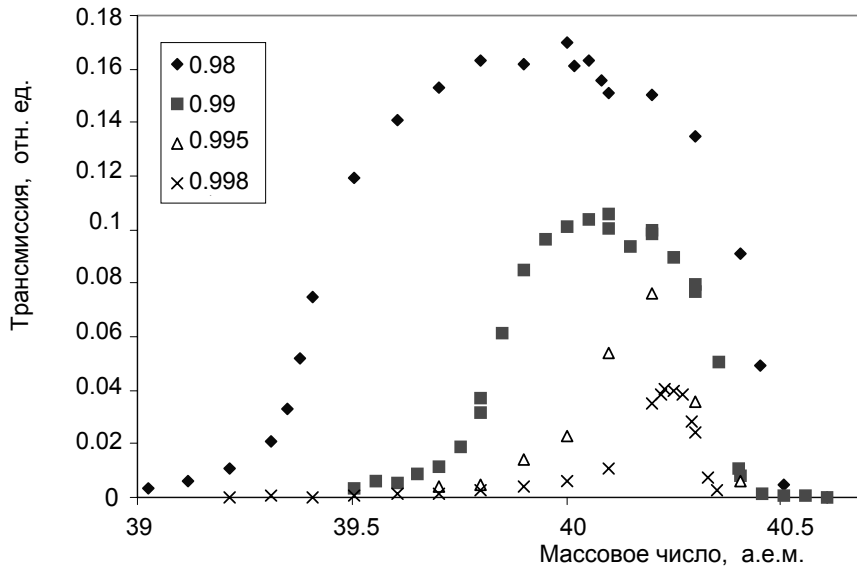


Рис. 4. Влияние параметра настройки масс-анализатора на форму масс-спектрометрического пика

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение перечислим основные результаты, полученные в данной работе.

1. Качественно объяснена форма масс-спектрометрического пика, получаемая в квадрупольном масс-анализаторе конечной длины и с электродами круглой формы (асимметричность пика, сдвиг максимума, наличие крыльев).

2. Показано, что характер распределения ионов в пучке существенно влияет на форму масс-спектрометрического пика, а именно:

- пики, рассчитанные для параллельного и расходящегося пучков, являются смещенными на величину порядка 0.02 а.е.м.;

- аналитическое выражение для формы пика хорошо описывает центральную часть пика, рассчитанного для параллельного пучка квадратного сечения, и не применимо для описания расходящегося пучка;

- крылья со стороны меньших масс в случае расходящегося пучка являются существенно менее интенсивными и протяженными.

3. С увеличением времени пребывания ионов в анализаторе (уменьшение энергии или увеличение длины масс-анализатора или рабочей частоты) интенсивности крыльев уменьшаются, форма пика приближается к предсказанной аналитической теорией. Однако протяженности крыльев остаются постоянными.

4. Показано влияние параметра настройки

масс-анализатора на форму пика.

Полученные данные могут быть использованы для выбора геометрических параметров масс-анализатора, а также для построения метода первичной обработки масс-спектрометрической информации, получаемой с помощью квадрупольного масс-спектрометра. Используемая в настоящей работе модель может быть применена для генерирования аппаратной функции квадрупольного масс-спектрометра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добеши И. Десять лекций по вейвлетам. Москва—Ижевск: РХД, 2002. 464 с.
2. Слободенюк Г.И. Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974. 272 с.
3. Blaum K., Geppert Ch., Muller P. et al. Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry // International Journal of Mass Spectrometry. 1998. V. 181. P. 67–87.
4. Gibson J.R., Taylor S. Prediction of quadrupole mass filter performance for hyperbolic and circular cross section electrodes // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2000. V. 14. P. 1669–1673.
5. Dawson P.H. A detailed study of the quadrupole mass filter // International Journal Of Mass Spectrometry and Ion Physics. 1974. V. 14, N 4. P. 317–337.

6. *Blaum K., Geppert Ch., Muller P., et al.* Peak shape for quadrupole mass spectrometer: comparison of computer simulation and experiment // *International Journal of Mass Spectrometry*. 2000. V. 202. P. 81–89.
7. *Dahl D.A.* SIMION 3D Version 6.0 // 43ed ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, May 21–26 1995, Atlanta, Georgia. P. 717.
8. *Кузьмин А.Г., Михновец П.В.* Некоторые особенности применения системы моделирования ионно-оптических систем SIMION 7 3D при расчетах характеристик квадрупольных масс-анализаторов // *Научное приборостроение*. 2004. Т. 14, № 3. С. 57–60.

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 2.05.2005.

ANALYSIS OF FACTORS GOVERNING THE PEAK SHAPE OF A QUADRUPOLE MASS ANALYZER

A. G. Kuzmin, P. V. Mikhnovets

Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg

The paper is devoted to the explanation of the quadrupole mass analyzer mass spectra peak shape. The effect of the mass analyzer operation mode, distribution and kinetic energy of ions on peak shape is considered.