

---

**МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ ДЛЯ БИОТЕХНОЛОГИИ.**


---

**ПРИБОРЫ**


---

УДК 621.384.668.8

© А. Ф. Кузьмин

## ПОЛУЧЕНИЕ ОДИНАКОВОЙ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ $\Delta M$ В КВАДРУПОЛЬНОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ МАСС

Рассмотрен способ получения одинаковой разрешающей способности  $\Delta M = \text{const}$  в аналитическом квадрупольном масс-спектрометре в диапазоне масс 2–500 а.е.м. Это достигается заданием и сохранением строго определенного закона изменения соотношения прецизионных напряжений — постоянной составляющей  $U$  к амплитуде переменной составляющей  $V$  напряжения  $\varphi = \pm(U + V \cos \omega t)$ , прикладываемого к электродам квадрупольного анализатора. Предложен способ точного измерения соотношения  $U/V$  с получением кривой, которая может быть воспроизведена с высокой точностью, что сохраняет выходные электронные параметры ВЧ-генератора строго постоянными и при качественном анализаторе сохраняет  $\Delta M = \text{const}$ .

### ВВЕДЕНИЕ

В любом квадрупольном масс-спектрометре стремятся иметь на всей рабочей шкале масс одинаковую разрешающую способность  $\Delta M$ . Это условие обеспечивает оптимальную временную информативность и чувствительность при записи масс-спектров. В этом случае ионные пики на 10 %-м уровне своей интенсивности с массами 10 а.е.м. и 11 а.е.м. будут отделяться один от другого так же, как пики с массами 100 а.е.м. от 101 а.е.м. и как пики с массами 500 а.е.м. от 501 а.е.м., т. е. разрешающая способность  $\Delta M$  на всей шкале масс будет равна 1 а.е.м.

Величина разрешающей способности определяется соотношением [1]

$$\lambda = U/V, \quad (1)$$

что в свою очередь определяется проекцией на ось  $q$  участка линии развертки, отсекаемого левой и правой границами треугольника устойчивости в координатах  $a$  и  $q$  функций Матве [1, 2], где

$$\lambda = a/2q. \quad (2)$$

Параметры  $a$  и  $q$  связаны с радиусом поля анализатора  $r_0$ , с приложенными к электродам анализатора напряжениями и частотой высокочастотного напряжения соотношениями

$$a = 8eU / mr_0^2\omega^2, \quad (3)$$

$$q = 4eV / mr_0^2\omega^2, \quad (4)$$

где  $m$  — масса иона,  $e$  — заряд иона,  $\omega$  — круговая частота переменной составляющей высокочастотного напряжения, а  $r_0$  — минимальное расстояние от оси квадрупольного анализатора до любого из полеобразующих электродов анализатора [1].

При детальном рассмотрении движения заряженных частиц в поле квадрупольного анализатора легко видеть, что частицы разных масс подвержены несколько различному воздействию разделяющих полей. Дело в том, что в большинстве квадрупольных масс-анализаторов полеобразующие электроды выполнены в виде прецизионных стержней кругового сечения — цилиндров, тогда как теория предполагает электроды в форме гиперболических цилиндров. Вследствие этого различные зоны поля анализатора имеют разную степень приближения поля к гиперболическому. Разные авторы называют несколько различающиеся соотношения  $r/r_0$  (где  $r$  — радиус цилиндрического электрода, а  $r_0$  — радиус поля анализатора), дающие наилучшее приближение поля к гиперболическому. Так, в работе Пауля [1] указано соотношение  $r/r_0 = 1.17$ , в монографии В.М. Кельмана и С.Я. Явора [3] дано соотношение  $r/r_0 = 1.15$ , нами было получено соотношение [4]  $r/r_0 = 1.14537$ . В любом случае общим является условие  $r > r_0$ ; максимальное искажение поля находится непосредственно вблизи поверхности электрода, поскольку здесь имеет место максимальное различие между круговым и гиперболическими электродами. При приближении к оси анализатора поле наиболее приближается к гиперболическому.

В связи с тем что точность поддержания параметра  $\lambda$  в процессе записи масс-спектра в аналитическом квадрупольном анализаторе должна лежать в пределах  $10^{-5}$ – $10^{-6}$ , влияние погрешности поля вблизи электродов не удается рассчитать цифровыми методами, дающими много меньшую точность расчета.

Вторым фактором, влияющим на величину параметра  $\lambda$ , является зона, в которой лежат траектории ионов, проходящие анализатор, по сравнению

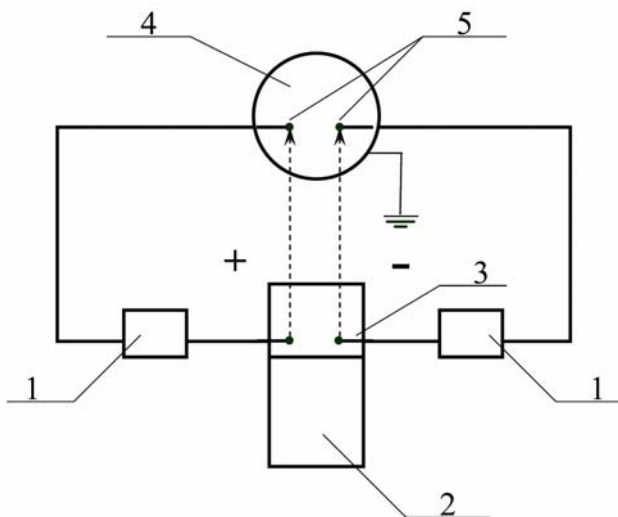
с ионами, отличающимися от проходящих на  $\pm 1$  а.е.м. Чем тяжелее масса, тем ближе разрешаемые и неразрешаемые ионы к электродам, попадая в область искаженных полей, и тем хуже становятся условия их разделения. Поэтому ожидать строгого постоянства параметра  $\lambda$  во всем диапазоне масс нет оснований.

В связи с этим постоянство разрешающей способности  $\Delta M$ , если это необходимо, достигают экспериментальным путем, регулируя наклон линии развертки в координатах  $a$  и  $q$  и добавляя смещение ("поляризацию") линии развертки в зависимости от разворачиваемой массы [5].

Вследствие медленного временного дрейфа выходных параметров высокоточного генератора эти настройки несколько искажаются, а это приводит к изменению разрешающей способности и связанной с ней чувствительности вдоль шкалы масс. Если желательно иметь стабильную чувствительность, то для возврата к исходным ее значениям возникает необходимость экспериментальной подстройки разрешающей способности, что трудоемко и неоптимально при выполнении текущих измерений.

**МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ  $\lambda = f(M)$  И ПРИМЕНЕННАЯ АППАРАТУРА**

На первый взгляд получение зависимости параметра  $\lambda$  от массы  $M$ , при которой  $\Delta M = \text{const}$ , проста. Достаточно по масс-спектру выставить



**Рис. 1.** Схема измерений. 1 — высокоточные вольтметры для измерения постоянных напряжений; 2 — стойка электронная МС-7303; 3 — высоковольтный высокочастотный генератор; 4 — фланец масс-анализатора; 5 — высоковольтные вакуумные вводы

экспериментально разрешение так, чтобы  $\Delta M$  было одинаково по всему масс-спектру. Затем для каждой массы точно (до 5–6 знаков) измерить величины  $U$  и  $V$ . Однако это сделать невозможно, т. к. нет средств измерить с требуемой точностью амплитуду  $V$ .

Метод, использованный в данной работе при измерении зависимости  $\lambda = f(M)$  при  $\Delta M = \text{const}$ , основан на том, что при осуществлении развертки масс-спектра путем изменения амплитуды высокочастотного напряжения  $V$  и соответствующей стабильности остальных параметров электронных устройств выход на вершину пика некой конкретной массы  $M$  однозначно связан с величиной амплитуды высокочастотного напряжения  $V$ , т. к. [1]

$$M = 4eV / r_0^2 \omega^2 q_0, \tag{5}$$

где  $q_0$  — точка, соответствующая вершине треугольника устойчивости в координатах  $a$  и  $q$ , равная  $q_0 = 0.70600$ . Если масса, радиус поля  $r_0$  и частота  $\omega$  строго известны, то из приведенного соотношения однозначно определяется  $V$ .

Измерения постоянных напряжений на х- и у-электродах осуществлялось с точностью до 6 зна-

Результаты измерений средних значений постоянной составляющей напряжения\* при настройке на вершины пиков перфтортрибутиламина

$M$ , а.е.м.	$\bar{U}$ , В	$k = \bar{U} / M$ , В/а.е.м.
502	674.82	1.344 262
464	623.45	1.343 642
414	556.18	1.343 430
376	505.09	1.343 324
326	437.62	1.342 392
314	421.47	1.342 261
264	354.10	1.341 288
219	293.43	1.339 863
181	242.33	1.338 840
131	174.94	1.335 420
69	91.502	1.326 116
28	36.626	1.308 071
2	2.1552	1.07 600

**Примечание.** \*Различие модулей напряжений  $\pm U$  не превышало 1–2 единиц в последней значащей цифре.

ка цифровыми вольтметрами фирмы Agilent (модель 34401-А). Эксперименты проводились с использованием масс-спектрометра МС-7303. Анализатор имел круговые электроды диаметром 15 мм, выполненные из материала МР-47 с точностью 1 мкм и установленные в шайбы из высокочастотной керамики с линейной точностью  $\pm 1$  мкм и угловой точностью  $\pm 5''$ . Диэлектрическая постоянная керамики составляла  $\varepsilon = 10$ ,  $t_{\text{гб}} = 0.0006$ .

Первоначально осуществлялся длительный прогрев анализатора (1.5 ч) за счет длительного катода. Одновременно осуществлялся прогрев высокочастотного генератора. В качестве реперного вещества с известными осколочными массами использовался перфтортрибутиамин, дающий спектр до 502 а.е.м. Схема измерений представлена на рис. 1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения проводились после эмпирической настройки всего масс-спектра в интервале 2–502 а.е.м. на разрешающую способность  $R_{0.02} = M$ , где  $R_{0.02}$  — разрешающая способность на уровне 2% высоты ионного пика. При настройке на  $M = 502$  а.е.м. и замеры постоянных составляющих (с взаимной перестановкой цифровых вольтметров) и усреднения результатов измерений была

вычислена амплитуда  $V$  и получено значение  $\lambda_{502} = 0.16772$ , которое было принято за  $\lambda_0$ .

Поскольку предполагалось в процессе измерений, что любая масса, на вершину которой осуществляется настройка, линейно связана с величиной амплитуды  $V$ , то непропорциональность измеренного постоянного напряжения  $U$  на некоторой массе определяла величину изменения  $\lambda$  на этой массе. В таблице для каждой из масс указана величина постоянной составляющей напряжения на единицу массы, и она являлась мерой изменения  $\lambda_M$  относительно  $\lambda_{502}$ , для которой  $k = 1.34426$ , согласно измерению постоянных составляющих при настройке на вершину пика 502 а.е.м.

Если бы отношение  $U/V = \lambda$  оставалось на каждой массе одинаковым, то и коэффициент  $k$  для каждой массы был бы одинаков и равен 1.34426. Однако измерения, проведенные по изложенной выше методике, показали, что это не так и при сохранении величины  $\Delta M = \text{const}$  по всему масс-спектру  $\lambda$  является функцией массы и коэффициент  $k$  должен изменяться по закону, представленному в таблице и графиком рис. 2.

На рис. 2 представлена полученная зависимость  $k(M)$ , из которой следует, что при возрастании массового числа разделяемых ионов величина  $\lambda = f(M)$  должна увеличиваться для сохранения  $\Delta M = \text{const}$ .

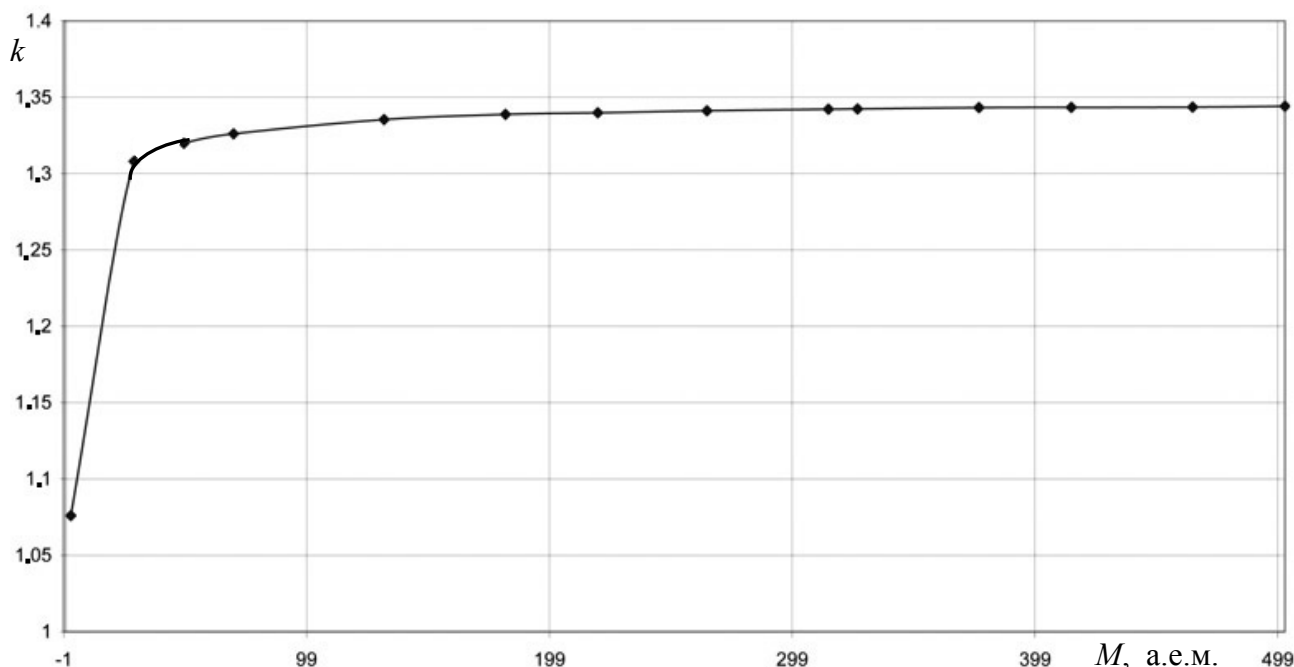


Рис. 2. Зависимость коэффициента  $k$  от массы

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В итоге получены данные, которые позволяют, не проводя прямых высокоточных измерений амплитуды высоковольтного высокочастотного напряжения  $V$ , вернуть выходные параметры генератора к исходным величинам, для чего достаточно ввести реперное вещество, настроиться на вершину соответствующего пика и, используя данные таблицы, при необходимости подстроить постоянную составляющую  $U$  в данной точке на шкале масс. Такая подстройка не только возвращает разрешающую способность в исходное состояние, но главное обеспечивает сохранение чувствительности в данной точке шкалы масс (величина пика существенно зависит даже от очень небольших изменений разрешающей способности). Если работать с масс-анализатором высокого качества, сохраняющим прецизионность установки электродов, то основные параметры масс-спектрометра после указанной подстройки вернуться в исходное состояние, причем, как правило, достаточно осуществить подстройку "поляризации", не изменяя угла наклона линии развертки в координатах  $a$  и  $q$ . При этом сохраняется относительная чувствитель-

ность вдоль шкалы масс, зависящая также от стабильности во времени коэффициента умножения множителя и чувствительности источника ионов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Paul W. Zeitschrift fur Physik. Bd. 152. P. 143–182.
2. McLachlan N.W. Theory and Applications of Mathieu Functions. Oxford and Clarendon, 1947.
3. Кельман В.М., Явор С.Я. Электронная оптика. Л.: Наука, 1968. 487 с.
4. Александров М.Л., Кузьмин А.Ф., Павленко В.А. А.с. № 463055 от 14 ноября 1974 г.
5. Dawson P.H. Quadrupole Mass-Spectrometry and Its Applications. Elsevier Publish. Company, Amsterdam—Oxford—New York, 1976. 349 p.

*Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 21.05.2008.

**RECEPTION OF THE IDENTICAL RESOLVING  
ABILITY  $\Delta M$  IN THE QUADRUPOLE  
MASS SPECTROMETER IN A WIDE RANGE OF MASSES**

**A. F. Kuzmin**

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, Saint-Petersburg*

The method of reception of identical resolving ability  $\Delta M = \text{const}$  in an analytical quadrupole mass spectrometer in a range of masses 2–500 u is described. It is achieved by the maintenance of strictly certain law of change of precision voltages relation changes — constant component  $U$  to the amplitude of a variable  $V$  voltage component  $\varphi = \pm (U + V \cos \omega t)$ , applied to the quadrupole analyzer electrodes. The method of precise  $U/V$  relation measurement with the resultant curve which can be reproduced with high accuracy that maintains target electronic parameters of the HF-generator strictly constant and at the qualitative analyzer maintains  $\Delta M = \text{const}$  is suggested.