
**МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
И МОДЕЛИРОВАНИЕ В ПРИБОРОСТРОЕНИИ**

УДК 537.534.7, 537.291

© И. В. Курнин, 2025

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ БЕССЕТОЧНОГО ИОННОГО
ЗАТВОРА ДЛЯ ИОН-ДРЕЙФОВОГО СПЕКТРОМЕТРА**

В работе представлены результаты моделирования формирования ионного пакета при атмосферном давлении с помощью бессеточного двухэлектродного ионного затвора, который отличается простотой изготовления и легко может быть использован в ион-дрейфовом спектрометре. Показано, что наиболее эффективно бессеточный двухэлектродный ионный затвор может быть использован в режиме двойного последовательного разделения ионов, когда установка второго затвора в камере дрейфа при правильно подобранном времени открытия его относительно первого затвора улучшает разделение частично налагающихся пиков в спектре.

Ключевые слова: ионный затвор, подвижность ионов, разрешение ион-дрейфового спектрометра

ВВЕДЕНИЕ

Ионный затвор, располагаемый между источником непрерывного потока заряженных частиц и входом в дрейфовую трубку, является важным элементом в спектрометре ионной подвижности, поскольку формирует ионный пакет в области дрейфа. Характеристики ионного импульса, такие как форма ионного пакета и его амплитуда, определяют разрешающую способность и чувствительность спектрометра подвижности. В настоящее время для формирования и инжекции ионного пакета применяются сеточные ионные затворы, например, такие как затворы Бредбери–Нильсена, Тиндаля–Пауэлла [1]. Одним из существенных недостатков сеточных ионных затворов является их малая геометрическая прозрачность для ионного пучка, порядка 60%, что вносит свой вклад в падение чувствительности. Также к недостаткам сеточных ионных затворов можно отнести технологическую сложность их изготовления, обрыв нитей и замыкание соседних нитей с противоположными потенциалами, что приводит к его неработоспособности. При диаметре апертуры применяемых ионных затворов, который, как правило, составляет 2–2.5 см, параллельные проводящие нити малого диаметра (~50 мкм) располагаются на расстоянии 0.2–1 мм друг от друга, что позволяет формировать выходной ионный пакет с минимальными искажениями (резкими фронтами).

В [2] в качестве ионного затвора для формирования короткого ионного импульса в ион-дрейфовом спектрометре была предложена бессеточная двухдиафрагменная конструкция. Бессеточный ионный затвор предназначен для преобразо-

вания непрерывного ионного пучка в последовательность пакетов заряженных частиц, поступающих в анализатор с заданной частотой и длительностью, и представляет собой пару изолированных проводящих параллельных диафрагм с соосными отверстиями. Одна из диафрагм находится под регулируемыми напряжениями от независимого источника питания, а другая диафрагма электрически соединена с независимым импульсным источником питания с регулируемой длительностью, частотой и амплитудой напряжения. В случае закрытого затвора ионы теряются на первой диафрагме, т.к. потенциал второй диафрагмы выше потенциала на первой. При понижении потенциала второй диафрагмы относительно первой ионы проходят в дрейфовую область ион-дрейфового спектрометра. Импульсное понижение этого потенциала формирует выходной ионный импульс. Такой бессеточный ионный затвор отличается простотой конструкции и легко может быть использован в нашем ион-дрейфовом спектрометре [3] (рис. 1). Предварительные экспериментальные характеристики бессеточного двухэлектродного ионного затвора приведены в работах [4, 5]. Бессеточный электрический затвор, формирующий ионный импульс, представлял собой сборку из двух тонкостенных диафрагм толщиной 0.2 мм с центральными отверстиями диаметром 2 мм, и находящимися на расстоянии 2 мм друг от друга. Расстояние между диафрагмами является одним из решающих факторов, который определяет характеристики формируемого выходного ионного импульса, поскольку от этого зависит время прохождения ионами данного промежутка при открытии затвора, что, в свою очередь, накладывает



Рис. 1. Общий вид ион-дрейфового спектрометра с двумя затворами

условия на длительность открывающего импульса. Большой пространственный промежуток между диафрагмами приводит к значительному уширению сформированных ионных импульсов относительно длительности открытия затвора.

В данной работе исследуется оптимальное соотношение пространственных параметров бессеточного затвора и режимов его работы для формирования коротких выходных ионных импульсов максимальной амплитуды. Определяется разрешающая способность ион-дрейфового спектрометра в этом случае. С применением бессеточных двухдиафрагменных затворов рассмотрен режим двойного последовательного разделения ионов, когда установка второго затвора в камере дрейфа при правильно подобранном времени открытия его относительно первого затвора улучшает разделение частично налагающихся пиков в спектре. Двойное последовательное разделение ионов в ион-дрейфовом спектрометре улучшает разрешение и чувствительность анализа, что позволяет детектировать даже малые концентрации вещества и тем самым делает его особенно актуальным в области аналитической химии, биомедицинских исследований и криминалистике.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОННЫХ ИМПУЛЬСОВ ФОРМИРУЕМЫХ ДВУХДИАФРАГМЕННЫМ БЕССЕТОЧНЫМ ЗАТВОРОМ

Моделирование бессеточного двухэлектродного затвора с целью определения его характеристик и режимов работы, обеспечивающих на выходе короткий ионный импульс (пакет) с максимальной возможной амплитудой, проводилось в пакете SIMION [6]. В данном случае для моделирования дрейфа ионов в газе при атмосферном давлении использовалась так называемая статистическая диффузионная модель (Statistical Diffusion Simulation (SDS) [7]), в отличие от случая моделирования работы сеточного затвора Бредбери–Нильсена, с помощью программы, которая также позволяет моделировать динамику ионов в газе при атмосферном давлении [8–10]. SDS-модель учитывает диффузию иона в плотном газе и по-

средством коэффициента подвижности его движение в электрическом поле. Расчет большого числа реальных столкновений заменяется данными статистических распределений, связывающими перемещение иона за единицу времени с числом столкновений. Значение коэффициента подвижности при нормальных условиях K_0 в SDS-модели определяется задаваемой массой иона согласно полуэмпирической формуле. Для произвольных температуры T и давления газа P значение коэффициента подвижности пересчитывается по формуле

$$K = K_0 \left(\frac{T}{273.15} \right) \left(\frac{760}{P} \right). \quad (1)$$

Моделирование проводилось при атмосферном давлении 760 Торр и температуре 298 К. Был рассмотрен затвор с диафрагменными пластинами толщиной 0.2 мм и расстоянием между ними 0.2 мм, диаметр отверстий обеих диафрагм составлял 0.8 мм. С целью определения параметров выходного ионного импульса при моделировании варьировалась длительность открытия затвора dt . На этот промежуток времени потенциал второй диафрагменной пластины затвора понижался на 50 В относительно первой. Величина напряженности электростатического поля дрейфа с обеих сторон затвора задавалась близкой к экспериментальной [11] и составляла 80 В/см. На рис. 2, а, приведены временные профили ионных импульсов, регистрируемые на расстоянии, равном двум диаметрам диафрагм затвора, при длительностях открытия затвора $dt = 40, 50$ и 60 мкс, коэффициент подвижности ионов $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Видно, что для моделируемых условий оптимальная длительность открытия затвора, которой отвечает узкий выходной ионный пик достаточной амплитуды, составляет 50 мкс. Временные профили ионных импульсов в зависимости от значения коэффициента подвижности ионов, $K = 1.99$ и $1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, показаны на рис. 2, б. С уменьшением величины коэффициента подвижности уменьшается скорость прохождения такими ионами области затвора за время его открытия и, соответственно, меньшее число ионов попадет в дрейфовую область. Поэтому, как видно на рис. 2, б, высота пика второго (коэффициент подвижности ионов $K = 1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) ионного импульса ниже, и он немного запаздывает относительно первого ($K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). При увеличении промежутка между электродами затвора ионам приходится преодолевать большее расстояние внутри области затвора, и при фиксированном временном интервале открытия затвора к моменту его закрытия лишь небольшая доля ионов проходит дальше. В результате, высота пика выходного ионного импульса

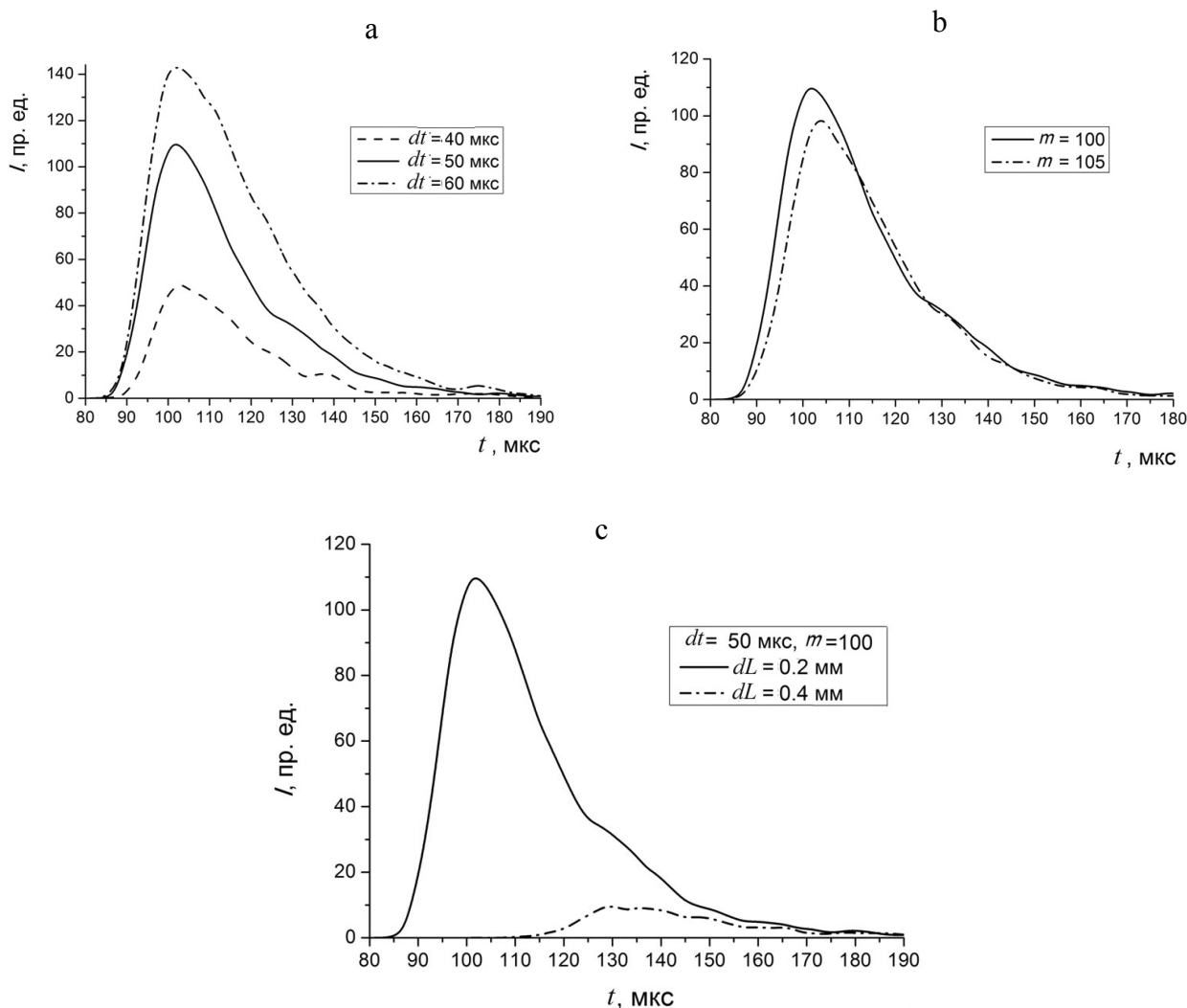


Рис. 2. Временные профили ионных импульсов, формируемых бесшоточным двухэлектродным затвором.
 а — профили в зависимости от длительности открытия затвора $dt = 40, 50$ и 60 мкс, ионы с коэффициентом подвижности $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для $m = 100$ а.е.м.;
 б — профили импульсов ионов с коэффициентами подвижности $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для $m = 100$ а.е.м. и $K = 1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для $m = 105$ а.е.м., формируемых бесшоточным двухэлектродным затвором при длительности его открытия $dt = 50$ мкс;
 с — профили импульсов ионов с коэффициентами подвижности $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ для $m = 100$ а.е.м., формируемых бесшоточными двухэлектродными затворами с расстоянием между электродами $dL = 0.2$ и 0.4 мм, длительность открытия затвора $dt = 50$ мкс

мала: на рис. 2, с, приведено сравнение профилей выходных ионных импульсов при расстояниях между электродами $dL = 0.2$ и 0.4 мм. Поэтому для эффективной работы электроды затвора должны располагаться как можно ближе.

РАЗРЕШЕНИЕ ИОН-ДРЕЙФОВОГО СПЕКТРОМЕТРА С ОДНИМ ДУХДИАФРАГМЕННЫМ БЕШШОТЧНЫМ ЗАТВОРОМ

Разрешающая способность ион-дрейфового спектрометра определяется отношением времени

дрейфа t_D одиночного ионного импульса, сформированного затвором, к его ширине на полувысоте dt_D на этот момент времени:

$$R_p = \frac{t_D}{dt_D}. \quad (2)$$

Ширина ионного импульса определяется длительностью открытия затвора t_g , диффузией, объемным зарядом и в общем виде может быть записана, как [12]:

$$dt_D^2 = \gamma + \beta t_g^2 + \alpha \frac{T}{V} t_D^2, \quad (3)$$

где γ , β , α — аппроксимационные коэффициенты, отвечающие наилучшему соответствию экспериментальным данным, T — температура газа, V — разность потенциалов на дрейфовом промежутке.

На рис. 3 представлены регистрируемые в плоскости коллектора пики ионов с коэффициентами подвижности $K = 1.99, 1.97, 1.95, 1.91 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (что, согласно полуэмпирической формуле, используемой в SDS модели, соответствует массам 100, 102, 105 и 110 а.е.м.) при открытом втором затворе. Длительность открытия первого затвора составляла 50 мкс. Расстояние по 30 мм задается между первым и вторым затворами, а также между вторым затвором и коллектором. В этом случае ионные импульсы, сформированные первым затвором, проходят всю дрейфовую область длиной 60.6 мм без какого-либо воздействия на них со стороны второго затвора. Из рис. 3 следует, что разрешение первого ионного пика отвечающего ионам с коэффициентом подвижности $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ равно 69, а последующих соответ-

ственно — 70 ($K = 1.97 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), 68 ($K = 1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), 70 ($K = 1.91 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$). Сравнивая эти значения с характерными экспериментальными [11], полученными в примерно таких же условиях по длине дрейфа 30 мм, напряженности электрического поля дрейфа 80 В/мм и длительности открытия затвора Бредбери–Нильсена 10–100 мкс, можно видеть, что расчетные разрешения ионных импульсов, сформированных двухэлектродным затвором, превосходят примерно в 1.5–2 раза. Результаты экспериментов, проведенных с данным типом затвора при неоптимальных параметрах [4, 5], показывают, что они согласуются с результатами расчетов при масштабировании относительно условий их проведения.

Наряду с разрешением одиночного пика, также эффективность разделения на практике определяется разрешением пары близлежащих гауссовых пиков. Разрешение R_{pp} пары пиков в результате дрейфа дается следующим выражением [13]:

$$R_{pp} = \frac{1.18 \cdot (t_{D2} - t_{D1})}{dt_2 + dt_1}, \quad (4)$$

где t_{D1} и t_{D2} — время дрейфа первого и второго импульсов, dt_1 и dt_2 — их ширины на полувысоте. Расчетный спектр, приведенный на рис. 3, показывает, что разрешение пар ионных пиков соответственно будут равны $R_{12} = 0.36$, $R_{23} = 0.55$, $R_{13} = 0.9$, $R_{34} = 0.77$. Согласно приведенным в [13] данным, характерные экспериментальные значения разрешения пары ионных пиков имеют значения 0.7–1.7. Таким образом, расчетные значения величин разрешения показывают, что, несмотря на простоту устройства двухэлектродного бессеточного ионного затвора, теоретически с его помощью можно построить ион-дрейфовый спектрометр с характеристиками, близкими спектрометрам, использующим другие, сеточные, типы затворов.

ИОН-ДРЕЙФОВЫЙ СПЕКТРОМЕТР С ДВУМЯ ДВУХЭЛЕКТРОДНЫМИ БЕССЕТОЧНЫМИ ЗАТВОРАМИ В РЕЖИМЕ ДВОЙНОГО ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

Представляется, что наиболее эффективно бессеточный двухэлектродный ионный затвор может быть использован в режиме двойного последовательного разделения ионов [11]. Режим двойного последовательного разделения ионов подразумевает установку в камере дрейфа между входным затвором и коллектором второго затвора. В результате дрейфа ионных импульсов, сформированных первым затвором, в пространстве между затворами происходит их предварительное разделение по подвижности. При подходе ионных импульсов ко второму затвору правильно подобран-

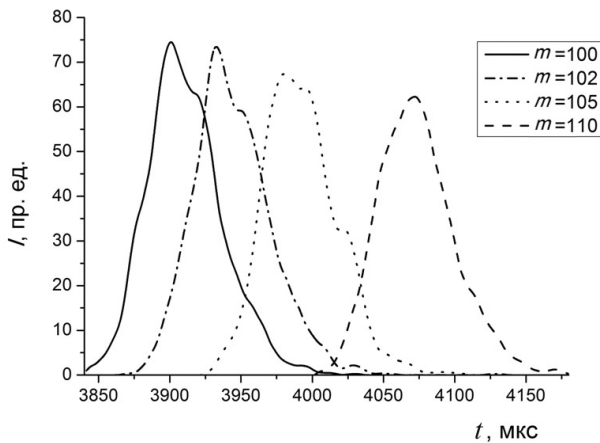


Рис. 3. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на коллекторе при открытом втором затворе.

Ионы с $K = 1.99, 1.97, 1.95, 1.91 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$

ный момент времени его открытия улучшает разделение частично налагающихся пиков в спектре. Например, на рис. 4, а, представлены временные профили ионных импульсов с $K = 1.99$ и $1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ($m = 100$ и 105 а.е.м.), регистрируемые на коллекторе при открытии второго затвора на 40 мкс в моменты времени 1960 либо 2000 мкс — ионные дрейфовые спектры рассчита-

ны при условиях описанных выше. Видно, что варьируя время открытия второго затвора от 1960 до 2000 мкс относительно первого, можно менять соотношение высоты пиков прошедших импульсов и их ширин. Оценка по формуле (4) величины разрешения данной пары регистрируемых пиков дает $R_{pp} = 0.65$ для времени открытия 1960 мкс и $R_{pp} = 0.33$ для времени открытия 2000 мкс .

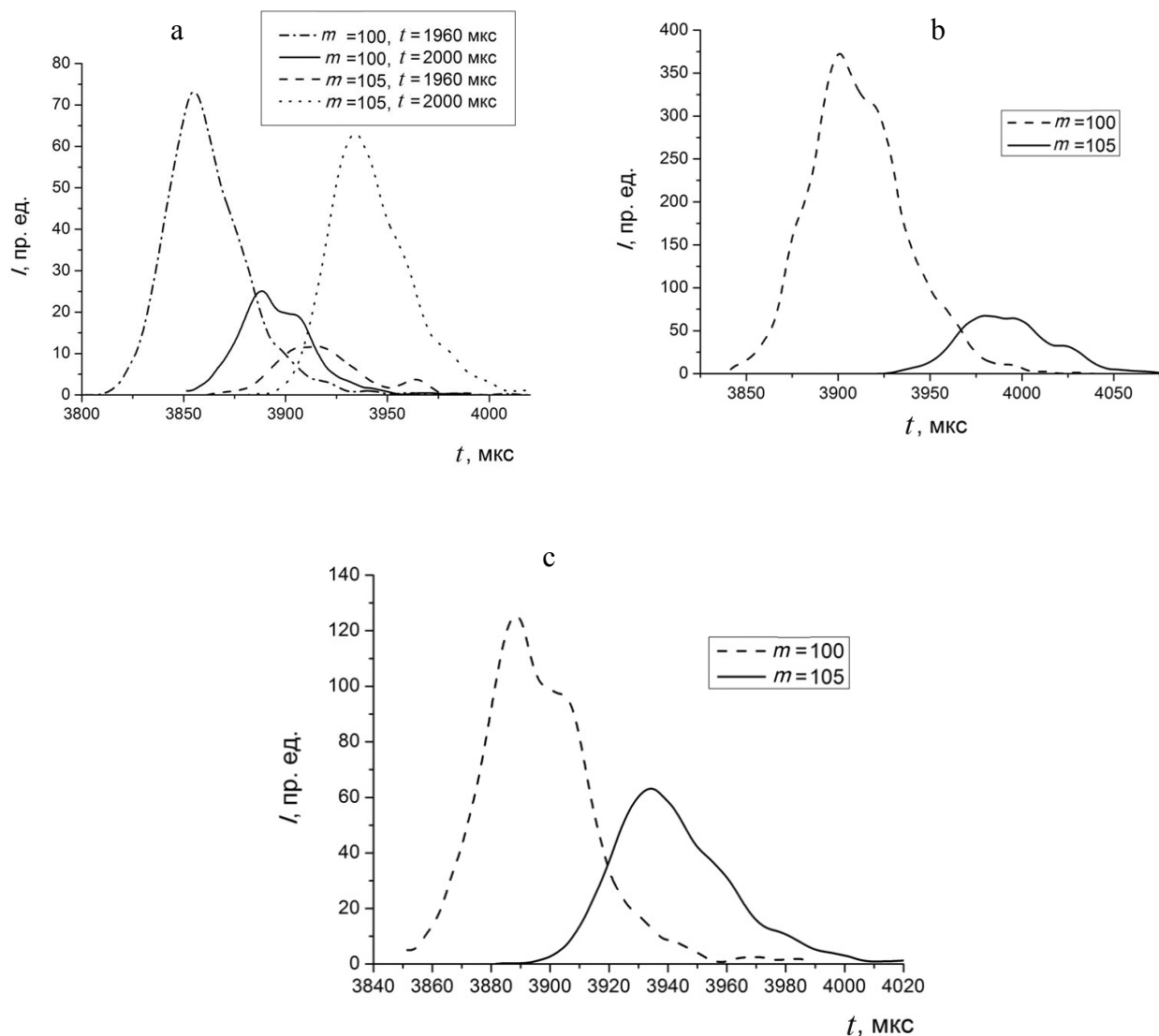


Рис. 4. Временные профили ионных импульсов, регистрируемые на коллекторе при открытии второго затвора. а — импульсы с $K = 1.99$ и $1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ($m = 100$ и 105 а.е.м.), открытие второго затвора на 40 мкс в моменты времени $t = 1960$ либо 2000 мкс ; б — импульсы с $K = 1.99$ и $1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ($m = 100$ и 105 а.е.м.) при открытом втором затворе, начальная плотность ионного импульса с $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в 5 раз превышает плотность ионов с $K = 1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; с — импульсы с $K = 1.99$ и $1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ($m = 100$ и 105 а.е.м.), открытие второго затвора на 40 мкс в момент времени $t = 2000 \text{ мкс}$, начальная плотность ионного импульса с $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в 5 раз превышает плотность ионов с $K = 1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$

Рассмотрим случай, когда один из импульсов превосходит по интенсивности второй, располагающийся рядом. На рис. 4, b, представлены временные профили ионных импульсов с $K = 1.99$ и $1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ($m = 100$ и 105 а.е.м.), регистрируемые на коллекторе при открытом втором затворе. Начальная плотность ионного импульса с $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в 5 раз превышает плотность ионов с $K = 1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Оценка по формуле (4) величины разрешения данной пары регистрируемых пиков дает $R_{pp} = 0.52$. Если второй затвор изначально закрыт и открывается на временной промежуток 40 мкс в момент времени 2000 мкс, отсчитываемый от момента открытия первого затвора, который формирует ионные импульсы, то в этом случае первый пришедший ионный импульс будет подавляться так, что в результате разрешение прошедшей второй затвор пары импульсов увеличится. На рис. 4, с, представлены временные профили ионных импульсов с $K = 1.99$ и $1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ ($m = 100$ и 105 а.е.м.), регистрируемые на коллекторе при открытии второго затвора на 40 мкс в момент времени 2000 мкс. Начальная плотность ионного импульса с $K = 1.99 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ в 5 раз превышает плотность ионов с $K = 1.95 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. В этом случае оценка по формуле (4) величины разрешения данной пары регистрируемых пиков дает $R_{pp} = 0.65$, а разрешение при открытом втором затворе составляло 0.52. Таким образом, варьируя момент и длительность открытия бессеточного двухэлектродного затвора, можно добиться эффективного выделения нужно-го ионного импульса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены результаты моделирования формирования ионного пакета при атмосферном давлении с помощью бессеточного двухэлектродного ионного затвора, который отличается простотой изготовления и легко может быть использован в ион-дрейфовом спектрометре. Показано, что наиболее эффективно бессеточный двухэлектродный ионный затвор может быть использован в режиме двойного последовательного разделения ионов, когда установка второго затвора в камере дрейфа при правильно подобранном времени открытия его относительно первого затвора улучшает разделение частично налагающихся пиков в спектре.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00444-25-00 (от 26.12.2024), тема НИР FFZM-2025-0006.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. *Eiceman G.A., Karpas Z.* Ion Mobility Spectrometry. CRC Press, Taylor & Francis Ltd., Boca Raton, 2005. 350 p.
2. *Курнин И.В., Краснов Н.В., Краснов М.Н.* Устройство бессеточного ионного затвора. Патент на изобретение RU 2766305C1, гос. рег. 14 марта 2022 г. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2766305C1/ru>
3. *Арсеньев А.Н., Алексеев Д.Н., Бельченко Г.В. и др.* Спектроскопия пептидов, белков и олигонуклеотидов из растворов методом ионной подвижности // Научное приборостроение. 2015. Т. 25, № 1. С. 17–26. URL: <http://iairas.ru/mag/2015/abst1.php#abst2>
4. *Курнин И.В., Краснов Н.В., Черепанов А.Г., Арсеньев А.Н., Краснов М.Н., Подольская Е.П.* Характеристики бессеточного двухэлектродного ионного затвора при атмосферном давлении // Научное приборостроение. 2021. Т. 31, № 4. С. 55–70. URL: <http://iairas.ru/mag/2021/abst4.php#abst4>
5. *Краснов Н.В., Курнин И.В., Арсеньев А.Н., Черепанов А.Г., Краснов М.Н.* Свойства ионных потоков, сформированных бессеточным двухэлектродным ионным затвором ион-дрейфового спектрометра при атмосферном давлении. I. Непрерывный ионный поток // Научное приборостроение. 2022. Т. 32, № 3. С. 59–74. URL: <http://iairas.ru/mag/2022/abst3.php#abst4>
6. *Manura D., Dahl D.A.* SIMION 8.0 User's Manual. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
7. *Appelhaus A.D., Dahl D.A.* SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure // International Journal of Mass Spectrometry. 2005. Vol. 244, iss. 1. P. 1–14. DOI: 10.1016/j.ijms.2005.03.010
8. *Курнин И.В., Самокиш В.А., Краснов Н.В.* Моделирование работы ион-дрейфового спектрометра с затвором Бредбери–Нильсена // Научное приборостроение. 2010. Т. 20, № 3. С. 14–21. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/abst3.php#abst3>
9. *Курнин И.В., Самокиш В.А., Краснов Н.В.* Оптимальный режим работы затвора Бредбери–Нильсена в ион-дрейфовом спектрометре // Научное приборостроение. 2011. Т. 21, № 2. С. 34–39. URL: <http://iairas.ru/mag/2011/abst2.php#abst5>
10. *Kurnin I.V., Krasnov N.V., Semenov S.Y., Smirnov V.N.* Bradbury–Nielsen gate electrode potential switching modes optimizing the ion packet time width in an ion mobility spectrometer // International Journal for Ion Mobility Spectrometry. 2014. Vol. 17, iss. 2. P. 79–85. DOI: 10.1007/s12127-014-0152-x
11. *Краснов Н.В., Паульс Я.И., Самокиш В.А., Хасин Ю.И.* Разрешающая способность ион-дрейфового спектрометра двойного последовательного разделения ионов с ионизацией коронным разрядом // Научное приборостроение. 2007. Т. 17, № 1. С. 40–48. URL: <http://iairas.ru/mag/2007/abst1.php#abst6>
12. *Siems W.F., Wu C., Tarver E.E., Hill H.H.Jr., Larsen P.R., McMinn D.G.* Measuring the Resolving Power of ion Mobility Spectrometers // Anal. Chem. 1994, Vol. 66, iss. 23. P. 4195–4201. DOI: 10.1021/ac00095a014

13. *Dodds J.N., May J.C., McLean J.A.* Correlating Resolving Power, Resolution and Collision Cross Section: Unifying Cross Platform Assessment of Separation Efficiency in Ion Mobility Spectrometry // *Anal. Chem.* 2017. Vol. 89, iss. 22, P. 12176–12184.
DOI: 10.1021/acs.analchem.7b02827

*Институт аналитического приборостроения РАН,
Санкт-Петербург*

Контакты: *Курнин Игорь Васильевич,*
igor.kurnin@gmail.com

Материал поступил в редакцию 18.06.2025

SIMULATION OF OPERATION OF A GRIDLESS ION GATE FOR AN ION MOBILITY SPECTROMETER

I. V. Kurnin

Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint Petersburg, Russia

The results of simulating the creation of an ion packet at atmospheric pressure using a gridless two-electrode ion gate — which is simple to fabricate and readily adaptable to an ion drift spectrometer — are presented in this study. If a second gate is installed in the drift chamber at the proper opening time in relation to the first gate, it improves the separation of partially overlapping peaks in the spectrum, demonstrating that a gridless two-electrode ion gate can be used most effectively in the mode of double sequential ion separation.

Keywords: ion gate, ion mobility, resolution of ion mobility spectrometer

REFERENCES

1. Eiceman G.A., Karpas Z. *Ion Mobility Spectrometry*. CRC Press, Taylor & Francis Ltd., Boca Raton, 2005. 350 p. DOI: 10.1201/9781420038972
2. Kurnin I.V., Krasnov N.V., Krasnov M.N. *Ustroistvo bes-setochnogo ionnogo zatvora. Patent RF no. RU 2766305C1* [Patent for the device of a grid-free ion gate]. Prioritet 14.03.2022. (In Russ.). URL: <https://patents.google.com/patent/RU2766305C1/ru>
3. Arseniev A.N., Alekseev D.N., Belchenko G.V., et al. [Spectroscopy of peptides, proteins and oligonukleotides from solutions by ion mobility]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2015, vol. 25, no. 1, pp. 17–26. DOI: 10.18358/np-25-1-i1726 (In Russ.).
4. Kurnin I.V., Krasnov N.V., Arseniev A.N., Cherepanov A.G., Krasnov M.N., Podolskaya E.P. [Characteristics of a gridless two-diaphragm ion gate at atmospheric pressure]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 4, pp. 55–70. DOI: 10.18358/np-31-4-i5570 (In Russ.).
5. Krasnov N.V., Kurnin I.V., Arseniev A.N., Cherepanov A.G., Krasnov M.N. [Properties of ion beams formed by a gridless two-electrode ion shutter of an ion mobility spectrometer at atmospheric pressure. I. Continuous ion beam]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2022, vol. 32, no. 3, pp. 59–74. DOI: 10.18358/np-32-3-i5974 (In Russ.).
6. Manura D., Dahl D.A. *SIMION 8.0 User's Manual*. Sci. Instrument Services, Inc. Idaho Nat. Lab, 2006.
7. Appelhans A.D., Dahl D.A. SIMION ion optics simulations at atmospheric pressure. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2005, vol. 244, no. 1, pp. 1–14. DOI: 10.1016/j.ijms.2005.03.010
8. Kurnin I.V., Samokish V.A., Krasnov N.V. [Simulation of the operational mode of ion mobility spectrometer with Bradbury–Nielsen ion gate]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2010, vol. 20, no. 3, pp. 14–21. URL: <http://iairas.ru/mag/2010/abst3.php#abst3> (In Russ.).
9. Kurnin I.V., Samokish V.A., Krasnov N.V. [Optimal operational mode of Bradbury–Nielsen ion gate in an ion mobility spectrometer]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2011, vol. 21, no. 2, pp. 34–39. URL: <http://iairas.ru/mag/2011/abst2.php#abst5> (In Russ.).
10. Kurnin I.V., Krasnov N.V., Semenov S.Y., Smirnov V.N. Bradbury–Nielsen gate electrode potential switching modes optimizing the ion packet time width in an ion mobility spectrometer. *International Journal for Ion Mobility Spectrometry*, 2014, vol. 17, no. 2, pp. 79–85. DOI: 10.1007/s12127-014-0152-x
11. Krasnov N.V., Pauls Y.I., Samokish A.V., Samokish V.A., Khasin Yu.I. [The resolving power of ion mobility spectrometer with double consecutive ion separation at corona discharge ionization]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2007, vol. 17, no. 1, pp. 40–48. URL: <http://iairas.ru/mag/2007/abst1.php#abst6> (In Russ.).
12. Siems W.F., Wu C., Tarver E.E., Hill H.H.Jr., Larsen P.R., McMinn D.G. Measuring the Resolving Power of ion Mobility Spectrometers. *Anal. Chem.*, 1994, vol. 66, no. 23, pp. 4195–4201. DOI: 10.1021/ac00095a014
13. Dodds J.N., May J.C., McLean J.A. Correlating Resolving Power, Resolution and Collision Cross Section: Unifying Cross Platform Assessment of Separation Efficiency in Ion Mobility Spectrometry. *Anal. Chem.*, 2017. Vol. 89, no. 22, pp. 12176–12184. DOI: 10.1021/acs.analchem.7b02827

Contacts: Kurnin Igor' Vasil'evich,
igor.kurnin@gmail.com

Article received by the editorial office on 18.06.2025

INTRODUCTION

The ion gate, located between the source of continuous flow of charged particles and the entrance to the drift tube, is an important element in the ion mobility spectrometer, since it forms the ion packet in the drift region. The characteristics of the ion pulse, such as the shape of the ion packet and its amplitude, determine the resolving power and sensitivity of the mobility spectrometer. At present, grid ion gates are used to form and inject the ion packet, such as Bradbury–Nielsen, Tyndall–Powell [1] gates. One of the significant disadvantages of grid ion gates is their low geometric transparency for the ion beam, about 60%, which contributes to a decrease in sensitivity. Also, the disadvantages of grid ion gates include the technological complexity of their manufacture, breakage of wires, and short-circuiting of adjacent wires with opposite potentials, which leads to their inoperability. The ion gates used have an aperture diameter of typically 2–2.5 cm, and parallel conductive wires of small diameter ($\sim 50 \mu\text{m}$) located at a distance of 0.2–1 mm from each other, which allows the formation of an output ion packet with minimal distortions (sharp fronts).

In [2], a gridless double-diaphragm design was proposed as an ion gate for forming a short ion pulse in an ion-drift spectrometer. The gridless ion gate is designed to convert a continuous ion beam into a sequence of packets of charged particles entering the analyzer with a given frequency and duration and is a pair of isolated conducting parallel diaphragms with coaxial holes. One of the diaphragms is under adjustable voltage from an independent power source, and the other diaphragm is electrically connected to an independent pulsed power source with adjustable duration, frequency, and voltage amplitude. In the case of a closed gate, ions are lost on the first diaphragm, since the potential of the second diaphragm is bigger than the potential of the first. When the potential of the second diaphragm decreases relative to the first, ions pass into the drift region of the ion-drift spectrometer. A pulsed decrease in this potential forms an output ion pulse. Such a gridless ion gate is distinguished by its simple design and can easily be used in our ion-drift spectrometer [3] (Fig. 1). Preliminary experimental characteristics of the gridless two-electrode ion gate are given in [4, 5]. The gridless electric gate that forms the ion pulse was an assembly of two thin-walled diaphragms 0.2 mm thick with central holes 2 mm in diameter, located at a distance of 2 mm from each other. The distance between the diaphragms is one of the decisive factors that determines the characteristics of the formed output ion pulse, since it determines the time it takes for ions to pass through this gap when the gate is opened, which, in turn, imposes conditions on the duration of the

opening pulse. A large spatial gap between the diaphragms leads to a significant broadening of the formed ion pulses relative to the duration of the gate opening.

Fig. 1. General view of a two-gate ion drift spectrometer.

In this paper, we study the optimal ratio of the spatial parameters of a gridless gate and its operating modes for generating short output ion pulses of maximum amplitude. The resolution of the ion-drift spectrometer is determined. We consider the mode of double sequential separation of ions using a gridless double-diaphragm gate, when installing a second gate in the drift chamber with a correctly selected opening time relative to the first gate improves the separation of partially overlapping peaks in the spectrum. Double sequential separation of ions in an ion-drift spectrometer improves the resolution and sensitivity of the analysis, which allows detecting even small concentrations of a substance and thus makes it especially relevant in the fields of analytical chemistry, biomedical research, and forensics.

CHARACTERISTICS OF ION PULSES FORMED BY A DOUBLE -DIAPHRAGM GRIDLESS GATE

Modeling of a gridless two-electrode gate in order to determine its characteristics and operating modes that provide a short ion pulse (packet) with the maximum possible amplitude at the output was carried out using the SIMION package [6]. The so-called statistical diffusion simulation (SDS) [7] was used to simulate the drift of ions in a gas at atmospheric pressure, in contrast to the case of modeling the operation of a Bradbury–Nielsen grid shutter and applying a program that also allows modeling the dynamics of ions in a gas at atmospheric pressure [8–10]. The SDS model takes into account the ion diffusion in a dense gas and its motion in an electric field by means of the mobility coefficient. The calculation of a large number of real collisions is replaced by data statistical distribution relating the ion displacement per unit of time to the number of collisions. The value of the mobility coefficient under normal conditions K_0 in the SDS model is determined by the specified ion mass according to a semiempirical formula. For arbitrary temperatures T and gas pressures P , the mobility coefficient is recalculated using the formula

$$K = K_0 \left(\frac{T}{273.15} \right) \cdot \left(\frac{760}{P} \right). \quad (1)$$

The simulation was carried out at an atmospheric pressure of 760 Torr and a temperature of 298 K.

A gate with 0.2 mm thick diaphragm plates, a distance between them of 0.2 mm, and the diameter of the holes in both diaphragms of 0.8 mm was considered. In order to determine the parameters of the output ion pulse, the gate opening duration dt was varied during the simulation. During this time interval, the potential of the second gate diaphragm plate was reduced by 50 V relative to the first. The magnitude of the drift electrostatic field strength on both sides of the gate was set close to the experimental value [11] and was 80 V/cm. Figure 2, a shows the time profiles of ion pulses recorded at a distance equal to two gate diaphragm diameters for gate opening durations $dt = 40, 50$, and $60 \mu\text{s}$ the ion mobility coefficient $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. It is evident that for the simulated conditions, the optimal gate opening duration, which corresponds to a narrow output ion peak of sufficient amplitude, is $50 \mu\text{s}$. The time profiles of the ion pulses as a function of the ion mobility coefficient, $K = 1.99$ and $1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$, are shown in Fig. 2, b. As the mobility coefficient decreases, the velocity of such ions passing through the gate region during its opening decreases and, accordingly, fewer ions enter the drift region. Therefore, as can be seen in Fig. 2, b, the peak height of the second (ion mobility coefficient $K = 1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$) ion pulse is lower, and it lags slightly relative to the first ($K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$). As the gap between the gate electrodes increases, the ions have to cover a greater distance inside the gate region. and, for a fixed time interval of gate opening, only a small fraction of ions pass further by the time of its closing. As a result, the peak height of the output ion pulse is small: Fig. 2, c, shows a comparison of the profiles of the output ion pulses at distances between the electrodes $dL = 0.2$ and 0.4 mm . Therefore, for efficient operation, the gate electrodes should be located as close as possible.

Fig. 2. Time profiles of ion pulses generated by a gridless two-electrode gate.
a — profiles depending on the gate opening duration $dt = 40, 50$ and $60 \mu\text{s}$, ions with the mobility coefficient $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ for $m = 100 \text{ u}$;
b — pulse profiles of ions with the mobility coefficients $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ for $m = 100 \text{ u}$ and $K = 1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ for $m = 105 \text{ u}$, generated by a gridless two-electrode gate with its opening duration $dt = 50 \mu\text{s}$;
c — ion pulse profiles with mobility coefficients $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ for $m = 100 \text{ u}$, formed by gridless two-electrode gates with the distance between the electrodes $dL = 0.2$ and 0.4 mm , the gate opening duration $dt = 50 \mu\text{s}$

RESOLUTION OF ION-DRIFT SPECTROMETER WITH ONE DOUBLE-DIAPHRAGM GRIDLESS GATE

The resolution of the ion-drift spectrometer is determined by the ratio of drift time t_D of a single ion pulse formed by the gate to its width at half-maximum dt_D at this moment in time:

$$R_p = \frac{t_D}{dt_D}. \quad (2)$$

The width of the ion pulse is determined by the gate opening time t_g , diffusion, space charge and in general can be written as [12]:

$$dt_D^2 = \gamma + \beta t_g^2 + \alpha \frac{T}{V} t_D^2, \quad (3)$$

where γ, β, α are approximation coefficients corresponding to the best agreement with experimental data, T is the gas temperature, V is the potential difference across the drift gap.

Figure 3 shows the peaks of ions with mobility coefficients $K = 1.99, 1.97, 1.95, 1.91 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ (which, according to the semiempirical formula used in the SDS model, corresponds to masses of 100, 102, 105, and 110 u) recorded by the collector plane when the second gate is opened. The opening duration of the first gate was $50 \mu\text{s}$. A distance of 30 mm is specified between the first and second gates, as well as between the second gate and the collector. In this case, the ion pulses formed by the first gate pass the entire drift region of 60.6 mm in length without any effect on them from the second gate. From Fig. 3 it follows that the resolution of the first ion peak corresponding to ions with the mobility coefficient $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ is 69, and the following ones, respectively, are 70 ($K = 1.97 \text{ cm}^2/(\text{V s})$), 68 ($K = 1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$), 70 ($K = 1.91 \text{ cm}^2/(\text{V s})$). Comparing these values with the characteristic experimental ones [11], obtained under approximately the same conditions for a drift length of 30 mm, a drift electric field strength of 80 V/mm and an opening duration of the Bradbury–Nielsen shutter of 10–100 μs , it can be seen that the calculated resolutions of the ion pulses formed by a two-electrode gate are approximately 1.5–2 times higher. The results of experiments carried out with this type of gate at non-optimal parameters [4, 5] show that they agree with the results of calculations when scaling relative to the conditions of their implementation.

Fig. 3. Time profiles of ion pulses recorded by the collector when the second gate is opened.
Ions with $K = 1.99, 1.97, 1.95, 1.91 \text{ cm}^2/(\text{V s})$

Along with the resolution of a single peak, the separation efficiency in practice is also defined by the resolution of a pair of adjacent Gaussian peaks. The resolution R_{pp} of a pair of peaks as a result of drift is given by the following expression [13]:

$$R_{pp} = \frac{1.18 \cdot (t_{D2} - t_{D1})}{dt_2 + dt_1}, \quad (4)$$

where t_{D1} and t_{D2} are the drift times of the first and second pulses, dt_1 and dt_2 are their widths at half-maximum. The calculated spectrum in Fig. 3 shows that the resolution of pairs of ion peaks are equal to $R_{12} = 0.36$, $R_{23} = 0.55$, $R_{13} = 0.9$, $R_{34} = 0.77$, respectively. According to the data presented in [13], the characteristic experimental values of the resolution of a pair of ion peaks have values of 0.7–1.7. Thus, the calculated values of the resolution values show that, despite the simplicity of the design of a two-electrode gridless ion gate, it can theoretically be used to construct an ion-drift spectrometer with characteristics close to spectrometers using other, grid-types of gates.

ION-DRIFT SPECTROMETER WITH TWO TWO-ELECTRODE GRIDLESS GATES IN THE DOUBLE SUCCESSIVE SEPARATION MODE

It seems that the gridless two-electrode ion gate can be used most effectively in the double sequential ion separation mode [11]. The double sequential ion separation mode involves installing a drift chamber between the input gate and the collector of the second gate. As a result of the drift of ion pulses formed by the first gate, their preliminary separation by mobility occurs in the space between the gates. When ion pulses approach the second gate, a correctly selected moment of its opening time improves the separation of partially overlapping peaks in the spectrum. For example, Figure 4, a, shows the time profiles of ion pulses with $K = 1.99$ and $1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ($m = 100$ and 105 u), recorded by the collector when the second gate is opened for $40 \text{ }\mu\text{s}$ at 1960 or $2000 \text{ }\mu\text{s}$ — the ion drift spectra were calculated under the conditions described above. It is evident that by varying the opening time of the second gate from 1960 to $2000 \text{ }\mu\text{s}$ relative to the first, it is possible to change the ratio of the peak heights of the transmitted pulses to their widths. An estimate of the resolution of this pair of recorded peaks using formula (4) yields $R_{pp} = 0.65$ for an opening time of $1960 \text{ }\mu\text{s}$ and $R_{pp} = 0.33$ for an opening time of $2000 \text{ }\mu\text{s}$.

Let us consider the case when one of the pulses exceeds the intensity of the second one located nearby. Figure 4, b, shows the time profiles of ion pulses with $K = 1.99$ and $1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ($m = 100$ and 105 u), recorded by the collector when the second gate is opened. The initial density of the ion pulse with $K =$

$1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ is 5 times higher than the density of ions with $K = 1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$.

Fig. 4. Time profiles of ion pulses recorded by the collector when the second gate is opened.
a — pulses with $K = 1.99$ and $1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ($m = 100$ and 105 u), the second gate is opened for $40 \text{ }\mu\text{s}$ at $t = 1960$ or $2000 \text{ }\mu\text{s}$;
b — pulses with $K = 1.99$ and $1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ($m = 100$ and 105 u) when the second gate is opened, the initial density of the ion pulse with $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ is 5 times higher than the density of ions with $K = 1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$;
c — pulses with $K = 1.99$ and $1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ($m = 100$ and 105 u), opening of the second gate for $40 \text{ }\mu\text{s}$ at $t = 2000 \text{ }\mu\text{s}$, the initial density of the ion pulse with $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ is 5 times higher than the density of ions with $K = 1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$

Estimation of the resolution of this pair of recorded peaks using formula (4) yields $R_{pp} = 0.52$. If the second gate is initially closed and opens for a time interval of $40 \text{ }\mu\text{s}$ at $2000 \text{ }\mu\text{s}$, counted from the moment of opening of the first gate that forms ion pulses, then the first incoming ion pulse is suppressed so that the resolution of the pair of pulses that passed the second gate increases. Figure 4, c, shows the time profiles of ion pulses with $K = 1.99$ and $1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ($m = 100$ and 105 u), recorded by the collector when the second gate is opened for $40 \text{ }\mu\text{s}$ at $2000 \text{ }\mu\text{s}$. The initial density of the ion pulse with $K = 1.99 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ is 5 times higher than the density of ions with $K = 1.95 \text{ cm}^2/(\text{V s})$. In this case, the estimate according to formula (4) of the resolution of this pair of recorded peaks gives $R_{pp} = 0.65$, and the resolution when the second gate is opened is 0.52 . Thus, it is possible to achieve effective isolation of the desired ion pulse by varying the moment and duration of opening of the gridless two-electrode gate.

CONCLUSION

The paper presents the results of modeling the formation of an ion packet at atmospheric pressure using a gridless two-electrode ion gate, which is easy to manufacture and can be easily used in an ion-drift spectrometer. It is shown that the gridless two-electrode ion gate can be used most effectively in the double sequential ion separation mode, when the installation of the second gate in the drift chamber with a correctly selected opening time relative to the first gate improves the separation of partially overlapping peaks in the spectrum.