

На правах рукописи



БОРИСОВСКИЙ АНДРЕЙ ПЕТРОВИЧ

**МЕТОДЫ РАЗВЁРТКИ СПЕКТРОВ МАСС
В ГИПЕРБОЛОИДНЫХ МАСС-
АНАЛИЗАТОРАХ**

Специальность 01.04.01 – Приборы и методы экспериментальной
физики

Автореферат диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Рязань 2011

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении
высшего профессионального образования

«Рязанский государственный радиотехнический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Колотилин Борис Иванович

Научный консультант: доктор физико-математических наук, доцент
Мамонтов Евгений Васильевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Зильберман Марк Маркович

доктор физико-математических наук, профессор
Коненков Николай Витальевич

Ведущая организация: Московский физико-технический институт
(государственный университет)

Защита состоится «17» мая 2011 г. в 11⁰⁰ часов на
заседании диссертационного совета Д 212.211.03 в ГОУВПО «Рязанский
государственный радиотехнический университет» по адресу: 390005,
г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

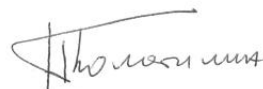
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО «Рязанский
государственный радиотехнический университет».

Автореферат разослан «5» апреля 2011 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Д 212.211.03

д - р техн.наук, проф.



Колотилин Б.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность создания масс-спектрометрических устройств с высоким быстродействием определяется необходимостью проведения анализа состава вещества с минимальным значением времени анализа в таких специфических условиях, как космические исследования и контроль за параметрами загрязнений окружающей среды. В первом случае это определяется необходимостью снижения потребляемой масс-спектрометром энергии в условиях ограниченных возможностей бортовой сети космических аппаратов и быстроизменяющимися условиями отбора пробы. Во втором случае при контроле за параметрами окружающей среды бывает очень важна экспрессность проведения анализа. Особенно это проявляется в условиях использования хромато-масс-спектрометров, когда прибор выполняет функции детектора газового хроматографа и требуется проводить многократное определение состава каждого хроматографического пика в течение времени до нескольких секунд или ещё менее.

Быстродействие масс-спектрометров определяется в основном возможностями скорости развёртки спектров масс и системы регистрации ионов на выходе анализатора. Существовавшие до недавнего времени системы развёртки спектра масс гиперболоидных масс-спектрометров (ГМС), основанные на временном изменении амплитуды питающего анализатор масс-спектрометра напряжения, позволяли проводить анализ состава вещества в диапазоне от 1 а.е.м. до 100 а.е.м. за время в несколько минут.

Поэтому проблема создания ГМС со временем анализа в несколько секунд в настоящее время актуальна и востребована при проведении космических исследований и при контроле параметров загрязнений окружающей среды в условиях подвижных химических лабораторий.

Процесс разделения заряженных частиц в масс-анализаторах может происходить либо в постоянных во времени электрических и магнитных полях, либо в изменяющихся. **Развёртка спектров масс** в гиперболоидных масс-спектрометрах может осуществляться либо одновременным изменением амплитуды переменного и величины постоянного напряжения, либо изменением частоты ВЧ напряжения. **Система регистрации** заряженных частиц может быть построена по нескольким основным схемам. На ранних этапах развития масс-спектрометрии это был интегратор входного сигнала, построенный на аналоговых операционных усилителях. Такое построение вызывало ограничение скорости развёртки спектров масс, ограничивало возможности исследователя в перемене условий анализа вещества. Следующим этапом развития систем регистрации стало создание системы, построенной на базе широкополосного усилителя ($\Delta f \geq 200$ МГц) и быстродействующего счётчика импульсов. Недостатки такой системы -

большой уровень шумов, а также возможность пропуска импульсов от ионов, покидающих анализатор с одной фазой. В последнее время системы регистрации строятся на основе быстродействующих аналого-цифровых преобразователей с разрядностью более 12 бит и частотой дискретизации $f_0 \geq 100$ МГц. Такие системы позволяют осуществлять непосредственное преобразование заряд - цифровой код, что повышает достоверность масс-спектрометрической информации.

Цель диссертационной работы заключается в исследовании режимов работы и разработке способов улучшения аналитических параметров ГМС со скоростной развёрткой спектров масс.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

- разработка аналитической теории и построение компьютерной модели движения ионов в квадрупольных ВЧ полях при осуществлении скоростной развёртки спектров масс;

- разработка и экспериментальное обследование генераторов ВЧ напряжения с большим коэффициентом перестройки по массовому диапазону, а также экономичных генераторов для питания гиперболоидных монополярных масс-анализаторов для космических исследований;

- разработка и экспериментальное обследование систем регистрации для гиперболоидных масс-анализаторов, работающих в режиме скоростной развёртки спектров масс.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

- уточнены аналитическая теория и численная модель движения ионов в квадрупольных ВЧ полях в условиях скоростной развёртки спектра масс;

- установлены предельные значения амплитуд колебаний ионов по трём координатам при движении заряженных частиц в квадрупольных ВЧ полях с питанием электродной системы масс-анализатора напряжением импульсной формы при работе масс-анализатора в режиме скоростной развёртки;

- установлено, что при движении ионов по стабильным траекториям предельные амплитуды колебаний ионов зависят от значения масс заряженных частиц, угла наклона рабочей прямой на общей диаграмме стабильности и скорости развёртки спектров масс;

- предложены два способа развёртки спектров масс [4, 7], при которых возможна стабилизация разрешающей способности масс-анализатора при развёртке спектров масс путём изменения частоты ВЧ напряжения импульсной формы. При работе масс-анализатора по первому способу стабилизация разрешающей способности и чувствительности достигается путём изменения скважности питающего напряжения. По второму способу стабилизация достигается за счёт поддержания

постоянной величины относительной длительности фронтов нарастания и спада импульсного питающего напряжения;

– показаны преимущества реализации режима скоростной развёртки спектров масс в сочетании с фазовым вводом ионов в датчик трёхмерного масс-анализатора по r -координате, которые проявляются в увеличении чувствительности прибора в 3-4 раза.

Достоверность результатов работы подтверждается использованием независимых методов определения параметров траекторий заряженных частиц в квадрупольных ВЧ полях (аналитическая теория подтверждена результатами численного моделирования), а также соответствием теоретических значений скорости развёртки спектров масс результатам экспериментального исследования генераторов и систем регистрации, разработанных для работы в составе хромато-масс-спектрометрического комплекса.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

– результаты исследования механизмов сортировки заряженных частиц позволяют определять режимы работы гиперболоидных масс-анализаторов со скоростной развёрткой спектров масс и улучшать их аналитические параметры;

– полученные аналитические соотношения позволяют оценить значение скорости развёртки спектров масс, не вызывающих снижения разрешающей способности и чувствительности, за счёт нарушения условий удержания заряженных частиц;

– выбор параметров режимов скоростной развёртки позволяет стабилизировать разрешающую способность и чувствительность на заданном уровне ($\rho=300$), что важно при разработке и создании масс-спектрометров, работающих в режиме скоростной развёртки спектров масс.

Реализация результатов работы

Результаты диссертационной работы использованы при выполнении ОКР «ФОБОС-Грунт» по договору № 25-06 от 29.06.2006 г. и «Разработка и изготовление макета прибора для определения содержания летучих компонентов в лунном грунте, устанавливаемого на пенетраторе» по договору № 8-97 от 15.09.97 г., выполненных Рязанским государственным радиотехническим университетом и Институтом геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ) РАН.

Результаты, полученные в диссертационной работе, использовались при создании лабораторных работ по курсам «Физические основы современных методов анализа вещества» и «Электронные промышленные устройства» в Рязанском государственном радиотехническом университете.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту

1. При осуществлении развёртки спектров масс в гиперболоидных масс-анализаторах типа трёхмерной ионной ловушки путём изменения частоты ВЧ поля максимальное значение скорости развёртки γ зависит от начального значения циклической частоты ω_1 , числа периодов сортировки n , величины усреднённого периода питающего ВЧ напряжения T_i и разрешающей способности ρ , что определяется неравенством:

$$\gamma \leq \frac{\omega_1}{2nT_i(\rho + 1)}.$$

2. При значениях скорости развёртки спектров масс $\gamma > 10^{-6} \cdot \omega_1$ в масс-анализаторах на основе трёхмерной ионной ловушки происходит снижение чувствительности прибора за счёт уменьшения площади эллипса захвата в соответствии с соотношением:

$$Kсч_1 = V_0 \left[1 - k_3 \sin(a^{1/2} S \Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi)) \sin(a^{1/2} (1 - S \Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi))) \right] \times \\ \times \left[1 - k_4 \operatorname{sh}((2a)^{1/2} S \Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi)) \operatorname{sh}((2a)^{1/2} (1 - S \Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi))) \right]^{1/2}.$$

где $Kсч_1$ – коэффициент снижения чувствительности, V_0 – объём захвата, соответствующий оптимальной фазе ввода заряженных частиц.

3. Питание электродов масс-анализатора ВЧ напряжением импульсной формы позволяет стабилизировать разрешающую способность на заданном уровне $\rho=300$ при развёртке спектров масс за счёт изменения скважности S синхронно с изменением частоты от исходного значения S_0 , определяемого наименьшим массовым числом, до конечного, определяемого наибольшим массовым числом по закону:

$$S = S_0 - \alpha M,$$

где $S = T/\tau$; T – период ВЧ напряжения, τ – длительность импульса, α – численный коэффициент ($\alpha = 0,005-0,0005$), зависящий от угла наклона рабочей прямой на общей диаграмме стабильности, M – массовое число (а.е.м.).

4. Построение выходного каскада ГВЧ для гиперболоидного масс-анализатора по схеме с резонансным перезарядом ёмкости нагрузки позволяет уменьшить в 4 раза потребляемую выходным каскадом мощность, получить значение скорости развёртки $\gamma=400$ а.е.м./с. в диапазоне массовых чисел 2–400 а.е.м., а также снизить в 1.5 раза массу блока электроники.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на: IV Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии, г. Сумы, 1986 г.; V Международной конференции «Космонавтика, радиоэлектроника, геоинформатика», 2007, Рязань.; VI Всесоюзном совещании по стабилизации частоты, Москва, 1989.

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 24 печатных работы, из них 12 статей (в том числе опубликованных в ведущих рецензируемых журналах и изданиях, определенных ВАК

Минобрнауки РФ, – 6 статей), 6 работ – в материалах российских и международных научно-технических конференций. Получены 6 авторских свидетельств и один патент РФ.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 71 наименование. Работа изложена на 150 страницах машинописного текста, содержит 52 рисунка.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель работы, изложены основные решаемые задачи, показаны научная новизна и практическая ценность работы, приведены основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведёны краткий обзор литературы и постановка задачи диссертационной работы. Проведён обзор существующих систем развёртки спектров масс и систем регистрации заряженных частиц, отмечены их основные преимущества и недостатки. По результатам анализа существующих работ сделан вывод об отсутствии аналитической теории, описывающей движение заряженных частиц в режиме скоростной развёртки спектров масс в ВЧ полях импульсной формы.

Во второй главе были исследованы возможности повышения скорости развёртки спектров масс в гиперболоидных масс-анализаторах. Характерным свойством многих областей исследований, связанных с анализом вещества, является высокая скорость протекания процессов. Развивающаяся в последние годы область исследования вещества, обозначенная в первой главе как сочетание метода жидкостной хроматографии и квадрупольной масс-спектрометрии, требует скорости развёртки порядка 1000 а.е.м./с.

Нами показано [4], что распределение потенциала в квадрупольном масс-анализаторе задаётся выражением

$$\varphi(x,y,z)=\varphi_{1x}/(1+n_0+p_0)\cdot[1+n_0+kp_0+(1-k)/y_a^2]\cdot(x^2-(1-p_0)y^2+p_0z^2), \quad (1)$$

где $n_0 = x_a^2/y_a^2$, $p_0 = x_a^2/z_a^2$, $k = \varphi_{1y}/\varphi_{1z}$, x_a, y_a, z_a – минимальные расстояния от начала координат до электродов. Полагая в (1), что ВЧ напряжение $\varphi(t) = U - V \cdot \cos(\omega t)$, можно описать движение заряженных частиц в трёхмерной ионной ловушке системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} d^2x/dT^2 + (a - 2q \cdot \cos 2T)x &= 0, \\ d^2y/dT^2 - (1 + p_0)(a - 2q \cdot \cos 2T)y &= 0, \\ d^2z/dT^2 + p_0(a - 2q \cdot \cos 2T)z &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $a = 8eU(1 - k)/m \cdot (1 + n_0 + p_0) \cdot \omega^2 y_a^2$, $q = 4eV(1 - k)/m \cdot (1 + n_0 + p_0) \cdot \omega^2 y_a^2$, $2T = \omega t$, ω – циклическая частота периодического сигнала $\varphi(t)$, U и V – постоянная составляющая и амплитуда переменной составляющих напряжений, подаваемых на электроды.

Из полученных уравнений видно, что от традиционной системы, описывающей движение заряженных частиц в фильтре масс, данная

система уравнений отличается наличием параметра p_0 . При $p_0 = 0$ система соответствует фильтру масс, а при $p_0 = 1$ трёхмерной ионной ловушке. Первые два уравнения типичны для двухмерного фильтра масс. С учётом зависимости параметров Матье от скорости развёртки $q = q_1/(1 - \gamma t)^2$ можно получить оценку максимальной скорости развёртки спектров масс γ в ионной ловушке, работающей в режиме удержания ионов определённой массы:

$$\gamma \leq \omega_1 / 2t_i(\rho + 1), \quad (3)$$

где ρ – разрешающая способность прибора, ω_1 – начальное значение циклической частоты, соответствующее наибольшему значению массового числа в исследуемом диапазоне массовых чисел, t_i – среднее значение времени нахождения в одной точке диапазона развёртки спектра масс. Выражение для скорости развёртки спектра масс с учётом числа периодов сортировки заряженных частиц, необходимого для достижения заданной разрешающей способности, принимает вид:

$$\gamma \leq \frac{\omega_1}{2nT_i(\rho + 1)}, \quad (4)$$

где $T_i = 1/F_i$ – период ВЧ напряжения питания, подаваемого на электроды датчика, соответствующий частоте F_i . Использование (4) позволяет при заданной разрешающей способности оценить максимальное значение скорости развёртки спектров масс.

В **третьей** главе исследуются возможности улучшения аналитических характеристик динамических анализаторов. Основными параметрами масс-анализатора считаются его разрешающая способность, чувствительность и скорость развёртки спектров масс. Разрешающая способность характеризует возможность прибора разделять близко расположенные массовые пики. Чувствительность масс-спектрометра – это минимальное значение количества вещества, которое может быть зарегистрировано прибором. На основе полученных ранее теоретических оценок формы ВЧ напряжения, подаваемого на электроды, и скорости развёртки нами предложены новые способы стабилизации разрешающей способности и чувствительности приборов (а.с. 9, 10, 11, 12). При импульсной форме ВЧ напряжения прямоугольной формы, подаваемой на электроды, уравнения преобразования проекции координаты и скорости на избранную ось после воздействия n -периода ВЧ поля могут быть записаны в следующем виде [1]:

$$y(n+1) = y(n)\dot{\psi}_1(\Delta) + \dot{y}(n)\dot{\psi}_2(\Delta), \quad \dot{y}(n+1) = y(n)\dot{\psi}_3(\Delta) + \dot{y}(n)\dot{\psi}_4(\Delta), \quad (5)$$

где $y(n)$ и $\dot{y}(n)$ – координата и составляющая скорости частицы «до воздействия» n -импульса, $y(n+1)$ и $\dot{y}(n+1)$ – соответствующие величины

«после воздействия», Δ – фаза определения $y(n)$ и $y(n+1)$. Для $\psi_i(\Delta)$ имеют место два фундаментальных соотношения:

$$\beta = \frac{1}{2}[\psi_1(\Delta) + \psi_4(\Delta)], \quad (6)$$

$$\psi_1(\Delta)\psi_4(\Delta) - \psi_2(\Delta)\psi_3(\Delta) = 1.$$

Здесь β – величина, однозначно определяющая параметр стабильности Ляпунова. На границах β принимает значения ± 1 . Оказывается, что для импульсного ВЧ сигнала прямоугольной формы можно подобрать такую фазу $\Delta = \Delta_1$, при которой $\psi_1(\Delta_1) = \psi_4(\Delta_1)$, и в силу справедливости второго уравнения системы (6) на границах зон стабильности должно выполняться условие:

$$\psi_2(\Delta_1) \cdot \psi_3(\Delta_1) = 0. \quad (7)$$

Полученное выражение (7) определяет конфигурацию границ зон стабильности гиперболоидных анализаторов при импульсном питании. Показано, что условиям $\psi_2=0$ и $\psi_1=0$ соответствует пара уравнений:

$$\frac{\operatorname{th} \frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}}{\operatorname{tg} \frac{1}{2} (1+p_0)^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}}} = \operatorname{tg} \frac{1}{2} q^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \frac{1}{2} (1+p_0)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} q^{\frac{1}{2}}; \quad (8)$$

$$\operatorname{th} \frac{1}{2} (1+p_0)^{\frac{1}{2}} a^{\frac{1}{2}} \operatorname{tg} \frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}} = \frac{\operatorname{th} \frac{1}{2} q^{\frac{1}{2}}}{\operatorname{tg} \frac{1}{2} (1+p_0)^{\frac{1}{2}} q^{\frac{1}{2}}},$$

каждое из которых определяет конфигурацию зон стабильности:

$$\begin{aligned} a^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}} &= -\lambda q^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \frac{1}{2} q^{\frac{1}{2}}, & a^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}} &= -\frac{\lambda q^{\frac{1}{2}}}{\operatorname{th} \frac{1}{2} q^{\frac{1}{2}}}, \\ \frac{\operatorname{th} \frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}}{a^{\frac{1}{2}}} &= -\frac{\operatorname{th} \frac{1}{2} q^{\frac{1}{2}}}{\lambda q^{\frac{1}{2}}}, & \frac{\operatorname{th} \frac{1}{2} a^{\frac{1}{2}}}{a^{\frac{1}{2}}} &= -\frac{1}{\lambda q^{\frac{1}{2}} \operatorname{th} \frac{1}{2} q^{\frac{1}{2}}}, \end{aligned} \quad (9)$$

где $\lambda = t_1/t_2$ – отношение длительности положительной и отрицательной частей импульса напряжения ВЧ, приложенного к электродам гиперболоидного масс-анализатора. Преимуществом соотношений (9) является то, что с их помощью получены простые соотношения, определяющие кривые, на которых лежат первая и вторая вершины общих зон стабильности при любых значениях p_0 и λ .

На рис.1 приведены конфигурации первой зоны диаграммы стабильности для осесимметричного анализатора $p_0 = 1$ при значениях скважности импульсного ВЧ напряжения $S=1,9$ и $S=2,0$ ($S=T/t_1$), построенные по выражениям (9).

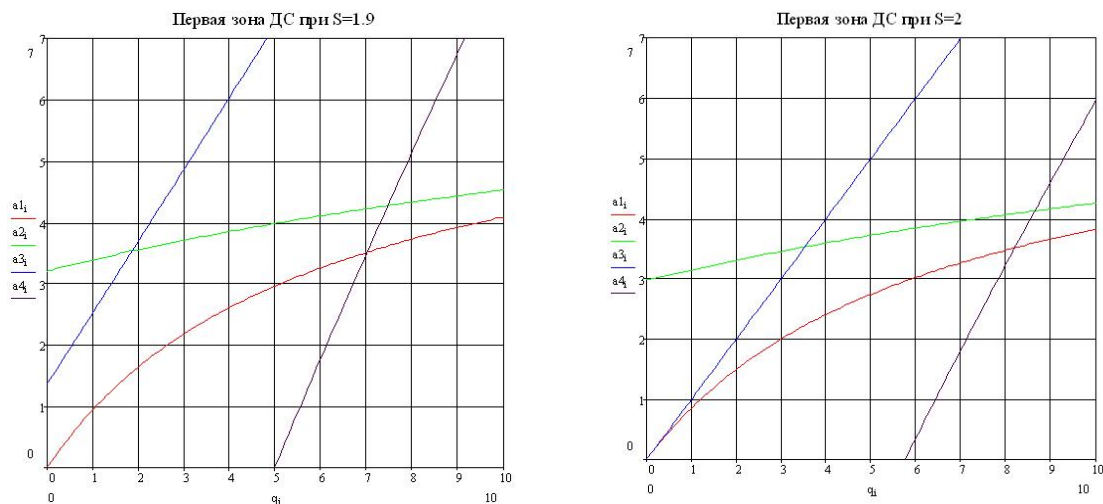


Рисунок 1 – Конфигурации первой зоны диаграммы стабильности для осесимметричного анализатора $p_0 = 1$ при значениях скважности импульсного ВЧ напряжения $S=1,9$ и $S=2,0$

Разработаны два способа питания электродов масс-анализатора ВЧ напряжением, позволяющие стабилизировать разрешающую способность и чувствительность прибора [7, 8]. При осуществлении питания электродов импульсным ВЧ напряжением по первому способу синхронно с изменением частоты питающего напряжения изменяют и его скважность. При этом скважность изменяют по закону $S = S_0 - \alpha M$, где $S = T/\tau$; T – период ВЧ напряжения, τ – длительность импульса, α – численный коэффициент, зависящий от угла наклона рабочей прямой на общей диаграмме стабильности, M – массовое число (а.е.м.). При осуществлении питания электродов по второму способу импульсное ВЧ напряжение формируют путём поочередного подключения их к двум источникам постоянного напряжения, а развёртку спектра масс производят изменением частоты высокочастотного напряжения. При этом отношение длительности фронта к периоду сохраняется постоянным: $\tau/T = 1/4$. Время развёртки спектров масс при работе по первому способу составило 10 с. для участка 2-400 а.е.м. При работе по второму способу - 30 с. для участка 2–200 а.е.м.

В **четвертой** главе приводятся анализ возможных схем построения генераторов ВЧ напряжения для питания электродов гиперболических масс-анализаторов, разработка структурной и принципиальной схем генераторов. Приводятся масс-спектры, полученные с использованием

разработанных генераторов в составе хромато-масс-детектора и прибора для космических исследований «МАЛ-1Ф».

Анализ возможностей построения генераторов ВЧ напряжения импульсной формы для питания электродов масс-анализаторов позволяет сделать вывод о перспективности использования цифровых вычислительных синтезаторов частот [19].

Зависимость выходной частоты $F_{\text{вых}}$ от управляющего кода k и управляющего кода от массового числа m для такого устройства задаётся соотношением [18]:

$$F_{\text{вых}} = \left(\frac{f_0}{2^{32}}\right) \times k, \quad q_{\text{в}} = \frac{4 \cdot \bar{e} \cdot V}{m r_0^2 (2 \cdot \pi \cdot F_{\text{вых}})^2}, \rightarrow k = \frac{2^{32}}{\pi f_0 \cdot r_0} \sqrt{\frac{\bar{e} \cdot V}{q_{\text{в}} \cdot m}} = \frac{C_{\text{в}}}{\sqrt{m}}, \quad (10)$$

где f_0 - тактовая частота (МГц), 2^{32} - ёмкость накапливающего сумматора, e - заряд электрона, V - амплитуда ВЧ напряжения, $q_{\text{в}}$ - координата вершины диаграммы стабильности, $C_{\text{в}}$ - численный коэффициент, зависящий от геометрического параметра электродной системы r_0 .

Для снижения спектральной плотности шумов цифро - аналоговый преобразователь (ЦАП) и компаратор имеют дифференциальные выходы и входы, что позволяет осуществлять различные конфигурации для их подключения. Нами был предложен [18] генератор частотной развёртки для импульсного ВЧ питания электродов гиперболического масс-анализатора. Разработан и испытан макет генератора для скоростной развёртки спектров масс. На рис. 2 приведён масс-спектр остаточного газа, полученный при давлении $p = 10^{-4}$ Па. Амплитуда ВЧ напряжения, подаваемого на торцовые электроды, составляла $V = 240$ В, величина постоянного напряжения $U = 108.1$ В. Скорость развёртки - $\gamma \sim 200$ а.е.м./с.

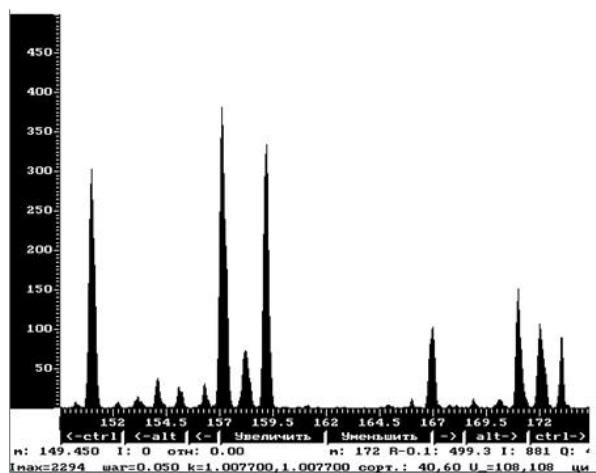


Рисунок 2 – Масс-спектр, полученный при использовании задающего генератора с частотной развёрткой спектров масс, построенного на основе цифрового вычислительного синтезатора частот

При этих условиях разрешающая способность, измеренная по уровню $\Delta = 0,1$, составляет $\rho = 490$ ($M_1 = 171$, $M_2 = 172$ а.е.м.), пороговая чувствительность $p_{\text{пор}} = 10^{-8}$ Па.

Для проведения космических исследований требуются существенное сокращение массогабаритных показателей, снижение энергопотребления и повышение надежности масс-спектрометрических приборов.

При создании гиперболоидного масс-спектрометра «МАЛ-1Ф» [2, 14] нами была разработана система импульсного ВЧ питания анализатора, обеспечивающая развертку масс в диапазоне $2 \div 400$ а.е.м., с временем развертки 1 с. и потребляемой мощностью $P < 1$ Вт. Для повышения экономичности выходной каскад работал в режиме с резонансным перезарядом формирующей ёмкости.

Экспериментальное исследование масс-спектрометра с электродной системой в виде монополюсного масс-анализатора с электродами в виде гипербол показало, что требуемая чувствительность и разрешающая способность прибора достигаются уже при амплитудах ВЧ $V_m > 35$ В. При этом нами было показано [2], что для питания анализатора целесообразно использовать импульсное напряжение с постоянной амплитудой, а развертку масс осуществлять изменением частоты повторения импульсов. При амплитуде импульсов $V_m = 50$ В, величине радиуса поля электродной системы $r_{01} = 6$ мм и диапазоне анализируемых масс 2-400 а.е.м. частота импульсного генератора (ГВЧ) должна изменяться от 4 МГц до 280 кГц по экспоненциальному закону.

При разработке ГВЧ учитывались также требования к стабильности амплитуды и частоты ВЧ питающего напряжения, которые являются одним из факторов, определяющих разрешающую способность прибора.

Для элементного анализа в диапазоне 2-400 а.е.м. достаточной является разрешающая способность $\rho > 300$, которая достигается при относительной нестабильности амплитуды $\delta_v \leq 2 \cdot 10^{-3}$ и частоты $\delta_f \leq 5 \cdot 10^{-4}$.

На рис. 3 показан спектр остаточной атмосферы в вакуумной камере.

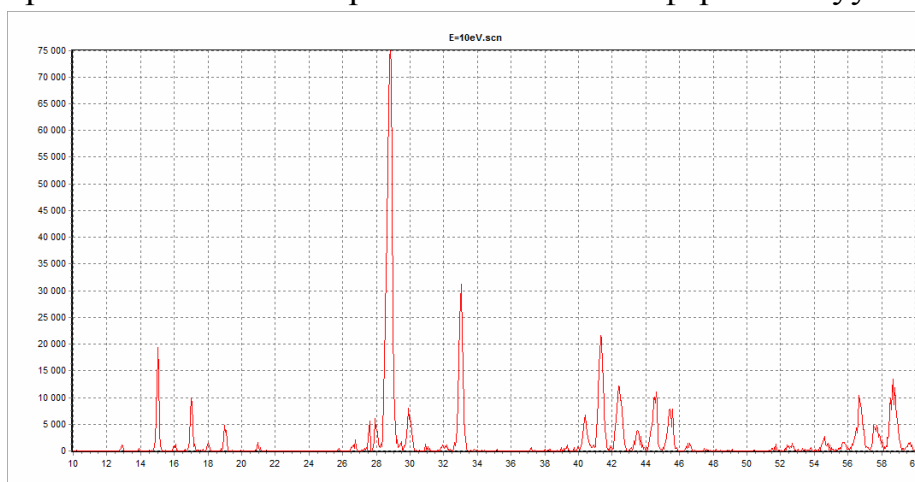


Рисунок 3 – Масс-спектр остаточной атмосферы при давлении $p = 10^4$ Па, полученный с помощью масс-анализатора с электродной системой в виде монополюсного масс-анализатора при импульсном питании с амплитудой $V_m = 50$ В

Спектр получен при величине отношения $a/q = 2U/V = 0,144$, где a и q - параметры в дифференциальных уравнениях, описывающих движение заряженных частиц. При этом разрешающая способность, измеренная по уровню $\Delta=0,5$, составила $\rho = 360$ ($M_1=58$ а.е.м, $M_2=59$ а.е.м.), а пороговая чувствительность $p_{\text{пор}} = 10^{-9}$ Па. Скорость развёртки $\gamma = 400$ а.е.м./с.

В **пятой** главе производится анализ возможных способов построения системы регистрации, разработка структурной и принципиальной схем, а также обсуждаются результаты экспериментального обследования в составе хромато-масс-спектрометрического комплекса.

В большинстве ГМС в качестве детекторов ионов используются вторично-электронные умножители (ВЭУ), позволяющие на 4-6 порядков увеличить чувствительность по сравнению с масс-спектрометрами, в которых для регистрации выходного ионного тока используются коллекторы типа цилиндров Фарадея. В последнее время в качестве приёмника ионов используются каналные ВЭУ и микроканальные пластины, обладающие большим коэффициентом усиления и позволяющие получить лучшее отношение сигнал/шум.

Кроме того, система детектирования во многом определяет такой важный для масс-детектора параметр, как динамический диапазон, который в современных приборах достигает значения 10^6 . Ограничения, накладываемые на этот параметр, определяются диапазоном входных токов ВЭУ, уровнем шумов системы регистрации, а также разрядностью используемого в системе регистрации аналого-цифрового преобразователя (АЦП), который осуществляет преобразование аналогового сигнала в цифровой для последующей записи и хранения в ЭВМ. В настоящей работе предложена электронная часть системы регистрации, схема которой приведена на рис. 4. В состав схемы входят следующие элементы: операционные усилители ОУ1, ОУ2, фильтр нижних частот ФНЧ, АЦП, накапливающий сумматор НС, выходной регистр Рег, генератор тактовых импульсов Ген.

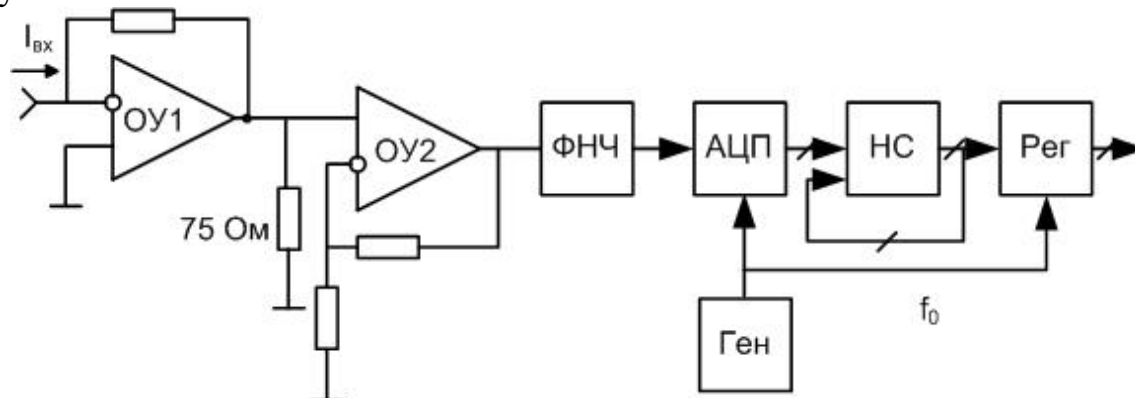


Рисунок 4 – Функциональная схема электронной части системы регистрации

Основу цифровой части схемы регистрации [23] составляет АЦП, построенный на микросхеме AD876. Основные параметры АЦП: тактовая частота $f_0 < 20$ МГц, входное напряжение +(2-4) В, разрядность - 10 бит, потребляемая мощность - 160 мВт, питающее напряжение - +5 В, отношение сигнал/шум при тактовой частоте 10 МГц - 51 дБ. ОУ1 включен по схеме преобразователя ток - напряжение. Для усиления входного сигнала до величины ~ 2 В предназначен ОУ2 (AD817), включённый по неинвертирующей схеме.

Усилитель AD829 обладает низким уровнем шумов (плотность шумов - $1,7 \text{ нВ}/\sqrt{\text{Гц}}$) и способен работать на низкоомную нагрузку. Конструктивно усилитель размещен на вакуумной камере анализатора масс-детектора. Передача сигнала осуществляется по согласованному кабелю с волновым сопротивлением 75 Ом.

На рис. 5 показан внешний вид хромато-масс-спектрометра «СТОК», построенного на основе трёхмерной ионной ловушки с импульсной формой ВЧ напряжения. Прибор создан для системы контроля над параметрами окружающей среды. Основные параметры прибора:

- массовый диапазон 2-600 а.е.м.,
- разрешающая способность >300 ,
- пороговая чувствительность $p_{\text{пор}}=10^{-8}$ Па,
- скорость развёртки 400 а.е.м./с.,
- масса блока электроники 4,5 кг.



Рисунок 5 - Внешний вид хромато-масс-спектрометра, построенного на основе трёхмерной ловушки с импульсной формой ВЧ напряжения

В заключении сформулированы основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Уточнены аналитическая теория и численная модель движения ионов в квадрупольных ВЧ полях в условиях скоростной развёртки спектра масс:

– установлены предельные значения амплитуд колебаний ионов $R_m < 0,95r_0$ по трём координатам при движении заряженных частиц в квадрупольных ВЧ полях с питанием электродной системы масс-анализатора напряжением импульсной формы при работе масс-анализатора в режиме скоростной развёртки;

– установлено, что предельные значения амплитуды колебаний стабильных ионов зависят от масс заряженных частиц, отношения величины постоянного напряжения к амплитуде переменного напряжения подаваемых на электроды анализатора, и скорости развёртки спектров масс по закону:

$$R_m \sim \chi \cdot \gamma \frac{a/q}{M},$$

где χ - коэффициент, зависящий от геометрических параметров электродной системы, a и q – параметры, зависящие от величины постоянного и амплитуды переменного ВЧ напряжения, M - массовое число, а.е.м.

2. Предложены два способа развёртки спектров масс [7,8], позволяющие стабилизировать разрешающую способность на уровне $\rho=300$ с погрешностью $\Delta\rho=\pm 1-2\%$ и чувствительность на уровне $p_{\text{пор}}=10^{-8}$ Па при развёртке спектров масс путём изменения частоты ВЧ напряжения импульсной формы. При работе масс-анализатора по первому способу стабилизация разрешающей способности и чувствительности достигается путём изменения скважности питающего напряжения по закону:

$$S = S_0 - \alpha M,$$

где $S = T/\tau$; T – период ВЧ напряжения, τ – длительность импульса, α – численный коэффициент, зависящий от угла наклона рабочей прямой на общей диаграмме стабильности ($\alpha=0,005-0,0005$), M – массовое число (а.е.м.). По второму способу стабилизация достигается за счёт поддержания постоянной относительной длительности фронтов нарастания и спада импульсного питающего напряжения на уровне $\tau/T=1/4$.

3. Получено аналитическое выражение, связывающее скорость развёртки спектров масс γ со значениями разрешающей способности ρ и числом периодов ВЧ напряжения n при гармонической форме напряжения в масс-анализаторах типа «трёхмерная ионная ловушка»:

$$\gamma \leq \frac{\omega_1}{2nT_i(\rho + 1)},$$

где $T_i = 1/F_i$ – усреднённый период ВЧ напряжения питания, подаваемого на электроды датчика, соответствующий частоте F_i . Использование полученного выражения позволяет при заданной разрешающей способности оценить максимальное значение скорости развёртки спектров.

4. Показано, что при использовании импульсного ВЧ напряжения питания анализатора в сочетании с фазовым вводом и образованием ионов с малым разбросом начальных координат ($r < 0,1r_0$) происходит снижение чувствительности прибора в 3,5 раза при увеличении скорости развёртки до величины $\gamma > 10^{-6} \cdot \omega_1$ за счёт уменьшения в 2 раза эффективной площади эллипсов захвата заряженных частиц на фазовой плоскости. Получено аналитическое выражение, связывающее коэффициент снижения чувствительности масс-анализатора со скоростью развёртки спектров масс γ :

$$Kc\gamma_1 = V_0 \left[1 - k_3 \sin(a^{1/2} S\Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi)) \sin(a^{1/2} (1 - S\Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi))) \right] \times \\ \times \left[1 - k_4 \operatorname{sh}((2a)^{1/2} S\Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi)) \operatorname{sh}((2a)^{1/2} (1 - S\Delta t_1 (f_1 - \gamma t / 2\pi))) \right]^{1/2}.$$

5. Разработаны и экспериментально обследованы два генератора ВЧ напряжения импульсной формы, предназначенные для питания электродов гиперболоидных масс-анализаторов, работающих в режиме скоростной развёртки спектров масс. Получены спектры остаточных газов. Значение разрешающей способности составило $\rho > 300$, пороговой чувствительности - $p_0 = 10^{-9}$ Па, скорости развёртки спектров масс - $\gamma = 400$ а.е.м/с.

6. Разработана система регистрации, предназначенная для использования совместно с трёхмерной ионной ловушкой, работающей в составе хромато-масс-анализатора, отличающаяся от существовавших ранее тем, что в её состав включены фильтр, согласованный с частотным спектром импульса ионного тока, и цифровой накапливающий сумматор. Это позволило повысить пороговую чувствительность до величины $p_0 = 10^{-9}$ Па и получить до десяти масс-спектров на один хроматографический пик.

Перечисленные результаты позволяют сделать **вывод** о том, что поставленные задачи решены и цель диссертационной работы достигнута.

СПИСОК РАБОТ ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Шеретов Э.П., Борисовский А.П., Банин В.И. К вопросу о расчёте положения вершин общих зон стабильности для гиперболоидных масс-анализаторов при импульсном питании // Журнал технической физики (ЖТФ). 1988. Т.58. Вып.9. С.1813-1815.

2. Гуров В.С., Колотилин Б.И., Мамонтов Е.В., Весёлкин Н.В., Дубков М.В., Борисовский А.П. Система импульсного высокочастотного питания для гиперболоидных масс-анализаторов космических аппаратов // Приборы и техника эксперимента. 2008. №3. С.102-105.

3. Шеретов Э.П., Сафонов М.П., Колотилин Б.И., Овчинников С.П., Гуров В.С., Весёлкин Н.В., Борисовский А.П., Банин В.И. Новый режим работы гиперболоидного масс-спектрометра типа трёхмерной ловушки // Письма в ЖТФ. 1989. Т.15. Вып.9. С.86-87.

4. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Овчинников С.П., Банин В.И., Борисовский А.П. Основы теории захвата заряженных частиц в гиперболоидных масс-анализаторах типа трёхмерной ловушки. Ч I // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып.2. С.123-129.

5. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Овчинников С.П., Банин В.И., Борисовский А.П. Основы теории захвата заряженных частиц в гиперболоидных масс-анализаторах типа трёхмерной ловушки. Ч II // ЖТФ. 1990. Том 60. Вып.2. С.130-136.

6. Шеретов Э.П., Борисовский А.П., Колотилин Б.И., Банин В.И., Овчинников С.П. О расчёте амплитуд колебаний заряженных частиц в гиперболоидных масс-спектрометрах при импульсном питании // ЖТФ 1988. Том 58. Вып. 9. С. 1709-1715.

7. А.с. №1661871. Способ развёртки спектров масс в гиперболоидном масс-спектрометре / Борисовский А.П., Банин В.И. // Оpubл. в б.и. №25 от 07.07.91.

8. А.с. № 1597966 СССР, МКИ Н 01 J 49/42. Способ питания гиперболоидного масс-спектрометра и устройство для его осуществления / Шеретов Э.П., Борисовский А.П., Мамонтов Е.В., Поскрёбышев А.Н. // Оpubл. в б.и. №25 от 07.07.91.

9. А.с. № 1453476 СССР, МКИ Н 01 J 49/42. Способ развёртки спектра масс в гиперболоидном масс-спектрометре и устройство для его осуществления / Шеретов Э.П., Мамонтов Е.В., Сафонов М.П., Борисовский А.П., Банин В.И., Чердаков С.А. // Оpubл. в б.и. №23 от 23.01.89.

10. А.с. № 1453477 СССР, МКИ Н 01 J 49/42. Способ анализа ионов в гиперболоидном масс-спектрометре типа трёхмерной ловушки / Шеретов Э.П., Рожков О.В., Колотилин Б.И., Борисовский А.П., Банин В.И., Чердаков С.А. // Оpubл. в б.и. № 3 от 23.01.89.

11. А.с. № 1660075 СССР, МКИ Н 01 J 49/42. Способ развёртки спектра масс в гиперболоидном масс-спектрометре / Шеретов Э.П., Борисовский А.П., Банин В.И., Овчинников С.П., Гуров В.С. // Оpubл. в б.и. № 24 от 30.06.91.

12. А.с. № 1688304 СССР, МКИ Н 01 J 49/42. Способ анализа ионов в гиперболоидном масс-спектрометре типа трёхмерной ловушки / Шеретов Э.П., Колотилин Б.И., Борисовский А.П., Суслов А.И., Ястребков А.Б. // Оpubл. в б.и. № 40 от 30.10.91.

13. Пат. №1453477 РФ. Способ анализа ионов в гиперболоидном масс-спектрометре типа трёхмерной ловушки / Шеретов Э.П., Рожков О.В., Колотилин Б.И., Борисовский А.П. // Выдан 28.05.93.

14. Гуров В.С., Колотилин Б.И., Дубков М.В., Весёлкин Н.В., Буробин М.В., Малютин А.Е., Мамонтов Е.В., Борисовский А.П. Масс-спектрометр «МАЛ -1Ф» // Тезисы доклада на V Международной конференции «Космонавтика, радиоэлектроника, геоинформатика». Рязань. 2007. С.144-145.

15. Борисовский А. П., Мамонтов Е.В., Банин В.И. Управляемый от ЭВМ задающий генератор для гиперболоидных масс-спектрометров // Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии. г. Сумы. 1986. С. 54-55.

16. Мамонтов Е.В., Чердаков С.А., Борисовский А.П., Банин В.И. Экономичный импульсный генератор для гиперболоидных масс-спектрометров // Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии. г. Сумы. 1986. С.108-109.

17. Овчинников С.П., Борисовский А. П., Банин В.И., Чердаков С.А. Управляемый от ЭВМ гиперболоидный масс-спектрометр типа трёхмерной ловушки с импульсным питанием // Тез. докл. IV Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии. г. Сумы. 1986. С.106-108.

18. Борисовский А.П., Рожков Ю.В. Быстродействующий синтезатор частоты диапазона 15 Гц - 3.5 МГц // Тез. докл. VI Всесоюзного совещания по стабилизации частоты. Ч I. Москва. 1989. С.180-181.

19. Борисовский А. П. Влияние фронтов питающего импульсного напряжения на параметры гиперболоидных масс-спектрометров для космических исследований // Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань. 1986. С. 29-33.

20. Борисовский А. П., Мамонтов Е.В. Генератор развёртки для ГМС типа трёхмерной ионной ловушки // Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань. 1986. С. 107-111.

21. Овчинников С.П., Банин В.И., Борисовский А.П. Шеретов Э.П., Колотилин Б.И. К вопросу об оптимизации процесса ввода анализируемых частиц в гиперболоидную динамическую ловушку // Масс-спектрометрические методы и устройства для анализа твёрдых тел: межвуз. сб. науч. тр. Москва. 1989. МИФИ. С. 48-52.

22. Gurov V.S, Kolotilin B.I., Mamontov E.V., Veselkin N.V., Dubkov M.V., Borisovskii A.P. A Pulse High-Frequency Supply System for Hiperbolic Mass Analyzer of Space Vehicles // Instruments and Experimental Techniques. 2008. Vol. 51/ Pp. 421-424.

23. Рожков О.В., Борисовский А.П., Малютин А.Е. Система регистрации для газохроматографического масс-детектора // Научное приборостроение: межвуз. сб. научн. тр. Рязань. 1998. С. 18-22.

24. Рожков О.В., Борисовский А.П. Использование переброса рабочей точки в зоне стабильности в режиме масс-селективного накопления // Научное приборостроение: межвуз. сб. науч. тр. Рязань. 1998. С.27-32.

Борисовский Андрей Петрович

МЕТОДЫ РАЗВЁРТКИ СПЕКТРОВ МАСС
В ГИПЕРБОЛОИДНЫХ МАСС-АНАЛИЗАТОРАХ

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 30.03.2011 Формат бумаги 60X84 1/16.

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

Тираж 100 экз. Заказ

Рязанский государственный радиотехнический университет.

390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

Редакционно-издательский центр РГРТУ.

