

УДК 621.384.4

© Н. В. Краснов, А. Ф. Кузьмин, А. Н. Арсеньев

## ДИСКРИМИНАЦИЯ ПО МАССАМ В КВАДРУПОЛЬНОМ МАСС-АНАЛИЗАТОРЕ С ПРЕДФИЛЬТРАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ РАЗРЕШАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ

Экспериментально определен уровень дискриминации по массам в аналитическом квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами для уровней разрешающей способности, равных  $R_{0,1} = 1.5M, M, 0.75M, 0.5M$ , в интервале массовых чисел 31–426 а.е.м. Показано, что с уменьшением разрешающей способности уровень дискриминации по тяжелым массам снижается. К примеру, для ионов с массой 426 а.е.м. в масс-спектре перфтортрибутиламина дискриминация по массам уменьшается более чем в 10 раз при переходе от  $R_{0,1} = 1.5M$  к  $R_{0,1} = 0.5M$ . Дано сравнение уровней дискриминации по массам в квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами с относительной интенсивностью тех же ионных пиков табличного масс-спектра, полученного на магнитном масс-анализаторе.

*Кл. сл.:* квадрупольный масс-анализатор, предфильтры, разрешающая способность, дискриминация по массам

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из важных достоинств квадрупольного масс-анализатора является возможность работы в режиме, когда с ростом регистрируемой массы возрастает его разрешающая способность [1, 2]. Обычно обеспечиваются условия разделения, при которых разрешающая способность равна массе регистрируемого иона, т. е. ионный пик с массой 100 а.е.м. полностью\* отделяется от ионных пиков с массами 99 а.е.м. и 101 а.е.м., аналогично ионный пик с массой 500 а.е.м. полностью отделяется от ионных пиков с массами 499 а.е.м. и 501 а.е.м. Такой режим принято называть режимом абсолютной разрешающей способности, равной  $\Delta M = 1$  а.е.м. Этот режим дает максимальную информативность, т. к. при записи спектров нет "пустот", и если в анализируемой смеси присутствуют ионы всех масс, охватываемых интервалом развертки масс-спектра, то ионные пики будут регистрироваться один за другим без пробелов и весь масс-спектр будет зарегистрирован за минимально возможное время.

Естественно, что с ростом разрешающей способности снижется чувствительность за счет более жесткой селекции ионов в масс-анализаторе. Однако в квадрупольных масс-анализаторах существ-

ует краевое поле на входе и выходе анализатора, которое также в свою очередь влияет на чувствительность анализатора, понижая чувствительность в сторону тяжелых масс. Особенно критичным является входное краевое поле. Причина состоит в том, что ионы, траектории которых устойчивы внутри анализатора одновременно в  $X$ - и  $Y$ -плоскостях, имеют в краевом поле принципиально неустойчивые траектории в  $Y$ -плоскости [2]. Вследствие этого амплитуды траекторий этих ионов в краевом поле в  $Y$ -плоскости экспоненциально нарастают, и большая доля ионов гибнет либо в самом краевом поле, либо внутри анализатора из-за искажений краевым полем входной области рабочего поля анализатора. Чем тяжелее ионы, тем дольше они движутся в краевом поле и тем больше их потери.

Если влияние выходного краевого поля в целом ряде случаев можно нейтрализовать применением больших выходных апертур масс-анализатора и применением сильных вытягивающих полей вторично-электронных умножителей или ионно-электронно-оптических преобразователей, то такие методы для входного краевого поля неприемлемы.

Среди многих попыток улучшить ситуацию с входным краевым полем квадрупольного масс-анализатора, уменьшить в этом поле потери ионов и дискриминацию по тяжелым массам [3–7] в настоящее время практическую реализацию получило только предложение В. Брубейкера [7] ввести в конструкцию электродов масс-анализатора пред- и постфильтры [8–10].

\* Следует уточнить, что всегда указывается уровень, на котором смежные ионные пики примерно равной интенсивности отделяются один от другого. К примеру, запись  $R_{0,1} = M$  означает, что пики отделяются один от другого на уровне 10 % их интенсивности.

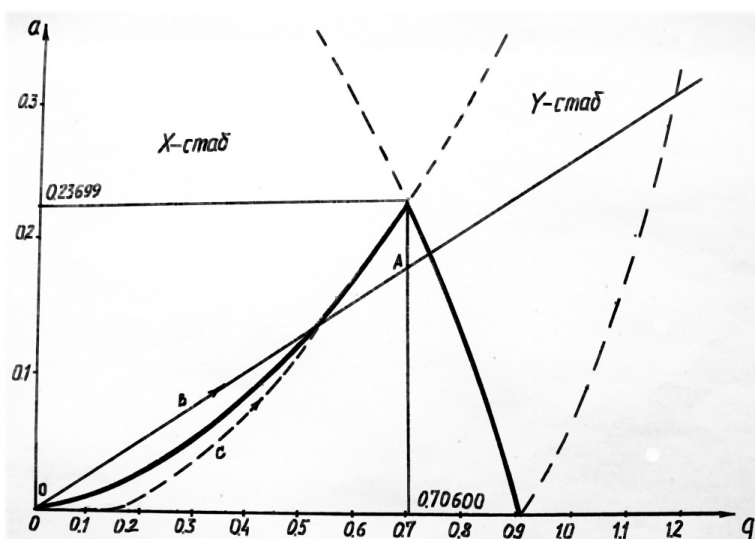


Рис. 1. Диаграмма устойчивости и расположение относительно нее классической линии развертки (ОВА, сплошная линия) и линии развертки при наличии предфильтров (ОСА, пунктир)

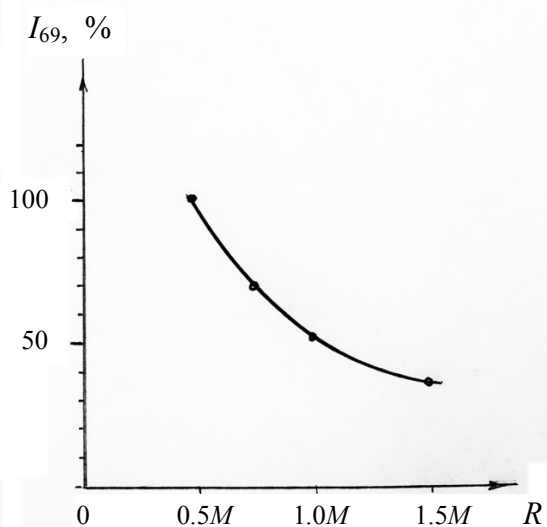


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионного пика с массой 69 а.е.м. в масс-спектре перфтортрибутиламина от величины разрешающей способности в квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами

Смысл предложения Брубейкера заключался в том, чтобы путем искусственного снижения соотношения постоянной и переменной составляющих электрического поля в краевом поле перевести неустойчивые в  $Y$ -плоскости колебания ионных траекторий в устойчивые, сместив таким образом начальную часть линии развертки масс-спектра [1, 2] из  $Y$ -нестабильной области внутрь диаграммы устойчивости. Для реализации этой идеи Брубейкер предложил в конструкции масс-анализатора взамен сплошных электродов использовать электроды, разделенные на отдельные изолированные участки, и на крайние участки подавать только переменную составляющую напряжения, прилагаемого к электродам анализатора.

На рис. 1 представлены классическая линия развертки ОВА (сплошная линия) и линия развертки ОСА (пунктирная линия) при наличии предфильтров. Как видно из рисунка, эти линии по-разному пересекают диаграмму устойчивости в координатах  $a$  и  $q$  функций Матье [1, 2, 10, 11], причем во втором случае линия развертки проходит внутри диаграммы устойчивости.

Рассмотрим случай, когда масс-анализатор настроен на пропускание ионов строго определенной массы  $m/e$  (режим single ion monitoring). Тогда иону этой массы, находящемуся внутри масс-анализатора в зоне двумерного рабочего поля, соответствует точка А на линии развертки масс-спектра (рис. 1). Если ион этой же массы  $m/e$  находится в пространстве между входной диафраг-

мой и предфильтрами либо в зоне предфильтров, где провисание постоянной составляющей поля  $U$  со стороны основных электродов анализатора еще пренебрежимо мало, это соответствует условию  $a = 0$  (см. [1]) и точка на линии развертки оказывается лежащей на оси  $q$ , т. е. внутри диаграммы устойчивости.

По мере перемещения иона в область поля анализатора уровень постоянной составляющей  $U$  будет нарастать и в области двумерного поля анализатора достигнет своего рабочего значения. Соответственно параметр  $a$  также будет нарастать и приближаться к своему рабочему значению, а искривленная линия развертки ОСА (рис. 1) перейдет в конечном счете в классическую линию развертки.

Таким образом, для иона указанной массы  $m/e$  в зависимости от места его нахождения в пространстве между входной диафрагмой и областью рабочего поля анализатора характер его движения будет определяться расположением линии развертки в плоскости  $aoq$ . На начальном этапе, когда постоянная составляющая поля близка к нулю (т. е.  $a$  близко к нулю), ион будет двигаться в чисто переменном поле, что соответствует режиму RF-only транспортного квадрупольного анализатора. В зоне предфильтров, где постоянная составляющая поля мала, а линия развертки лежит внутри диаграммы устойчивости вблизи границы  $Y$ -стабильности, амплитуды колебаний иона будут значительны по величине, но будут носить стабильный характер,

а характер движения иона соответствовать режиму очень низкого разрешения и, следовательно, повышенного пропускания. Тем не менее на этом этапе потеря части ионов неизбежна из-за значительной величины амплитуд колебаний в  $Y$ -плоскости. В зоне рабочего поля анализатора, где постоянная составляющая поля равна своему расчетному значению, характер ионных траекторий соответствует режиму рабочей разрешающей способности масс-анализатора.

Следует отметить, что в приведенном качественном рассмотрении процессов во входном краевом поле не учитывался трехмерный характер провисающих полей, которые дополнительно ведут к потере ионов.

В настоящей работе приведены экспериментальные результаты по измерению уровня дискриминации по массам, полученные на квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами для четырех уровней разрешающей способности.

#### ПРИМЕНЕННАЯ АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

В экспериментах был использован масс-анализатор с предфильтрами общей длиной 220 мм и диаметром электродов, равным 12 мм. Точность сборки блока электродов лежала в пределах

1.5 мкм, диаметр отверстия во входной диафрагме составлял 2.5 мм. Ионы вводились в масс-анализатор с энергией 5 эВ. Разброс по энергиям составлял примерно  $\pm 10\%$ , по углу  $\pm 5^\circ$ . Транзисторный высокостабильный ВЧ-генератор работал на частоте 1 МГц и позволял разворачивать масс-спектр в интервале 1–450 а.е.м. В качестве системы регистрации использовался вторично-электронный умножитель ВЭУ-2А.

Дискриминация по массам определялась при записи участка масс-спектра перфтортрибутиламина в интервале масс 30–450 а.е.м. по ионным пикам с массовыми числами 31, 69, 131, 219, 264, 376, 414 и 426 а.е.м. За 100 % принималась интенсивность ионного пика с массовым числом 69 а.е.м. Дискриминация по массам была определена для четырех уровней разрешающей способности на 10 % интенсивности пиков:  $R_{0.1} = 1.5M$ ;  $M$ ;  $0.75M$  и  $0.5M$ , где  $M$  — массовое число регистрируемого иона.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

На рис. 2 представлена зависимость ионного пика с массой 69 а.е.м. в масс-спектре перфтортрибутиламина при изменении разрешающей способности от  $0.5M$  до  $1.5M$ .

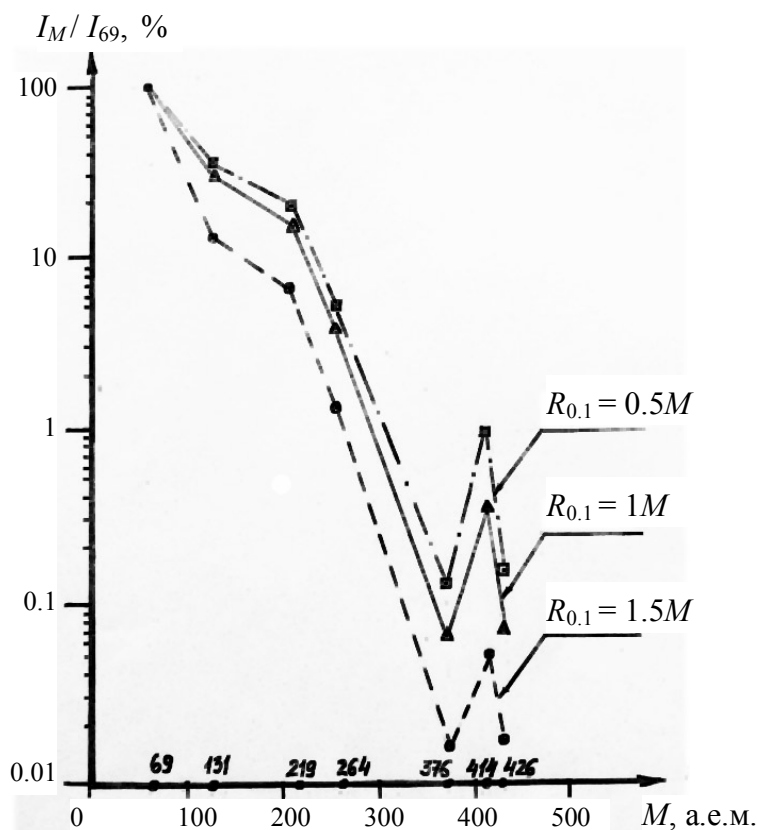
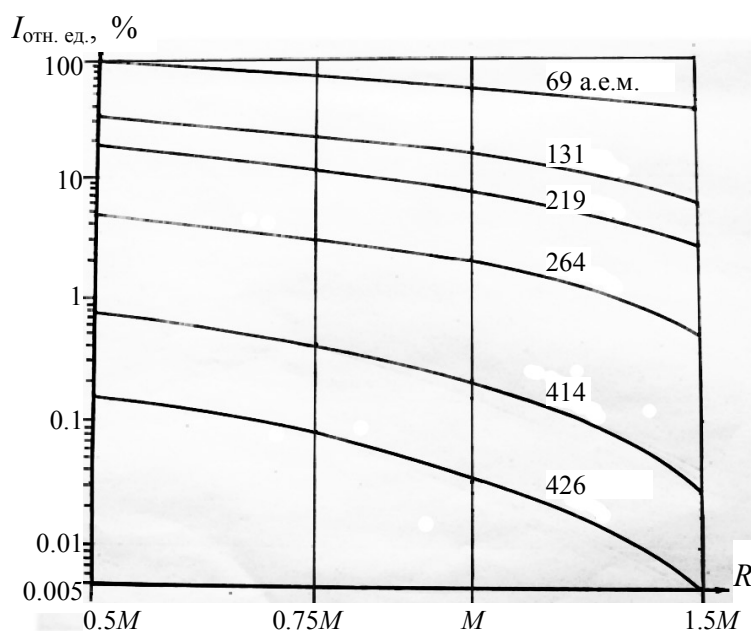


Рис. 3. Относительная интенсивность ионных пиков в масс-спектре перфтортрибутиламина при трех значениях разрешающей способности  $R_{0.1}$



**Рис. 4.** Относительная интенсивность ионных пиков в масс-спектре перфтортрибутиламина при разрешающей способности в диапазоне  $(0.5-1.5)M$

Относительная интенсивность ионных пиков в масс-спектрах перфтортрибутиламина в магнитном и квадрупольном масс-анализаторах в интервале массовых чисел 31–426 а.е.м. и коэффициенты  $K$  пересчета интенсивностей пиков квадрупольного масс-анализатора в интенсивности пиков магнитного масс-анализатора

| Масса иона, а.е.м. | Относительная интенсивность ионных пиков (%) и значения коэф. $K$ |                               |           |                           |            |                           |       |                           |           |
|--------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----------|---------------------------|------------|---------------------------|-------|---------------------------|-----------|
|                    | Магнитный масс-анализатор                                         | Квадрупольный масс-анализатор |           |                           |            |                           |       |                           |           |
|                    |                                                                   | $R = 0.5M$                    |           | $R = 0.75M$               |            | $R = M$                   |       | $R = 1.5M$                |           |
|                    |                                                                   | $I_{\text{отн. ед., \%}}$     | $K_{0.5}$ | $I_{\text{отн. ед., \%}}$ | $K_{0.75}$ | $I_{\text{отн. ед., \%}}$ | $K_1$ | $I_{\text{отн. ед., \%}}$ | $K_{1.5}$ |
| 31                 | 2.3                                                               | 8.70                          | 0.26      | 6.40                      | 0.36       | 4.20                      | 0.55  | 3.250                     | 0.71      |
| 69                 | 100.0                                                             | 100.00                        | 1.00      | 100.00                    | 1.00       | 100.00                    | 1.00  | 100.000                   | 1.00      |
| 131                | 31.0                                                              | 33.00                         | 0.94      | 32.00                     | 0.97       | 28.00                     | 1.11  | 12.000                    | 2.58      |
| 219                | 62.0                                                              | 18.00                         | 3.44      | 16.50                     | 3.76       | 13.00                     | 4.77  | 6.400                     | 9.69      |
| 264                | 10.0                                                              | 4.80                          | 2.08      | 4.50                      | 2.22       | 3.20                      | 3.13  | 1.200                     | 8.33      |
| 376                | 0.9                                                               | 0.12                          | 7.50      | 0.11                      | 8.18       | 0.06                      | 15.00 | 0.012                     | 75.00     |
| 414                | 5.1                                                               | 0.77                          | 6.62      | 0.62                      | 8.23       | 0.30                      | 17.00 | 0.050                     | 102.00    |
| 426                | 2.5                                                               | 0.14                          | 17.90     | 0.12                      | 20.80      | 0.06                      | 41.70 | 0.013                     | 192.30    |

На рис. 3 в полулогарифмическом масштабе показаны относительные интенсивности ионных пиков при уровнях разрешающей способности  $0.5M$ ,  $M$  и  $1.5M$ , где  $M$  — массовое число регистрируемого иона. Линии, соединяющие экспериментально полученные точки для каждого из трех уровней разрешающей способности введены в рис. 3 с целью удобства рассмотрения полученных результатов.

На рис. 4 в полулогарифмическом масштабе приведена зависимость интенсивности одинаковых по массе ионных пиков перфтортрибутиламина

на в диапазоне разрешающей способности от  $0.5M$  до  $1.5M$  для значений массовых чисел 69, 131, 219, 264, 414 и 426 а.е.м.

В таблице приведены значения относительных интенсивностей ионных пиков в масс-спектре перфтортрибутиламина, полученные на квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами и на магнитном масс-анализаторе в диапазоне массовых чисел 31–426 а.е.м. На квадрупольном масс-анализаторе масс-спектры получены при четырех уровнях разрешающей способности, причем на каждом из уровней разрешающей способности для

каждого из приведенных в таблице значений массового числа определены коэффициенты, на которые надо домножить интенсивность каждого пика, полученного на квадрупольном масс-анализаторе, чтобы получить такое же соотношение интенсивностей, которое имеет место в магнитном масс-анализаторе [12].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Эксперименты показали, что, несмотря на наличие предфильтров, дискриминация по массам в области тяжелых масс в квадрупольном масс-анализаторе весьма существенна и нарастает с ростом массы, достигая полутора-двух порядков в области 400-х масс при  $R \approx M$ . С уменьшением разрешающей способности до  $R \approx 0.5M$  дискриминация по массам уменьшается на порядок. В области масс до 150 а.е.м. дискриминацией по массам можно практически пренебречь, а в области легких масс чувствительность квадрупольного масс-анализатора примерно на полпорядка-порядок превышает чувствительность магнитного анализатора, в том числе и на массе 69 а.е.м., которая как наиболее интенсивная в масс-спектре перфтортрибутиламина принимается за 100 %. Вследствие этого абсолютные токи ионов тяжелых масс по сравнению с токами в магнитном масс-анализаторе более интенсивны, чем это следует из значений коэффициентов  $K$  таблицы, характеризующей уровень дискриминации тяжелых масс относительно 69 а.е.м.

В настоящей работе изучалась "чистая" дискриминация, имеющая место в квадрупольном масс-анализаторе с предфильтрами. При этом никаких иных способов повышения чувствительности с ростом разворачиваемой массы не применялось.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paul W., Reinhard H.P., Von Zahn V. Das elektrische massenfilter als massenspektrometer und isotopentrenner // Zeitschrift für Physik. 1958. Bd. 152. S. 143–182.
2. Dawson P.H. Quadrupole mass spectrometry and its applications. Amsterdam—Oxford—New York: Elsevier Scientific Company, 1976.
3. Berry C.L. Multipole mass filter with pulsed ionizing electron beam. Patent US 3371205, 1968.
4. Кузьмин А.Ф. Квадрупольный масс-спектрометр. Авт. свид. № 957318, 1982.
5. Александров М.Л., Кузьмин А.Ф., Куснер Ю.С. Способ масс-спектрометрического анализа и устройство для масс-спектрометрического анализа. Авт. свид. № 1457717, 1988.
6. Файт П. Способ и устройство пространственного разделения переменного и постоянного электрических полей применительно к краевым полям в квадрупольном масс-спектрометре. Патент США № 3867632, 1975.
7. Brubaker W.M. Mass filter with one or more rod electrodes, separated into a plurality of insulated segments. Patent US 3371204, 1968.
8. Ardana Technologies, Product Summary PS 101 B, 2004. URL: (<http://www.ArdaraTech.com>).
9. Extrel, Product Guide and Price List, Oct., 2005. URL: ([www.extrel.com](http://www.extrel.com)).
10. Ardana Technologies, Technical Note TN 3004 B, 2004. URL: (<http://www.ArdaraTech.com>).
11. Mc Lachlan N.W. Theory and applications of Mathieu functions. Oxford: Clarendon Press, 1947.
12. Чепмен Дж. Практическая органическая масс-спектрометрия. М.: МИР, 1988. 216 с. (С. 31).

*Институт аналитического приборостроения РАН, СПб.*

Контакты: Кузьмин Александр Фёдорович,  
star2361@mail.ru

Материал поступил в редакцию 19.05.2011.

## DISCRIMINATION ON MASSES IN THE QUADRUPOLE MASS-ANALYZER WITH PREFILTERS AT VARIOUS LEVELS OF RESOLVING POWER

N. V. Krasnov, A. F. Kuzmin, A. N. Arseniev

*Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg*

Discrimination level on masses in an analytical quadrupole mass-analyzer with prefilters for the levels of resolving ability equal  $R_{0.1} = 1.5M$ ,  $M$ ,  $0.75M$ ,  $0.5M$  was determined experimentally, within the range of mass number 31–426 а.е.м. Discrimination level on heavy masses was shown to decrease with the decrease of the resolving ability. For example, for ions with mass 426 а.е.м. in a mass spectrum of perfluorotributylamine the discrimination on masses decreases more than 10 times at transition from  $R_{0.1} = 1.5M$  to  $R_{0.1} = 0.5M$ . Comparison of levels of discrimination on masses in a quadrupole mass-analyzer with prefilters with the relative intensity of the same ionic peaks of the tabular mass spectrum was obtained on a magnetic mass-analyzer.

**Keywords:** quadrupole mass-analyzer, prefilters, resolving ability, discrimination on masses