



М.В. АПАЦКАЯ, Е.В. МАМОНТОВ, М.Ю. СУДАКОВ

ПРОБЛЕМЫ КВАДРУПОЛЬНОЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

МОНОГРАФИЯ

**М.В. АПАЦКАЯ
Е.В. МАМОНТОВ
М.Ю. СУДАКОВ**

**ПРОБЛЕМЫ
КВАДРУПОЛЬНОЙ
МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ**

МОНОГРАФИЯ

Москва
КУРС
2018

УДК 621.384.82(075.4)
ББК 22.344я73
А76

ФЗ № 436-ФЗ	Издание не подлежит маркировке в соответствии с п. 1 ч. 4 ст. 11
----------------	---

Рецензенты:

Л.Н. Галль — д-р физ.-мат. наук, профессор Института аналитического приборостроения АН РФ, г. Санкт-Петербург;

М.В. Чиркин — д-р физ.-мат. наук, профессор Рязанского государственного радиотехнического университета

Апацкая М.В., Мамонтов Е.В., Судаков М.Ю.

А76 Проблемы квадрупольной масс-спектрометрии : монография / М.В. Апацкая, Е.В. Мамонтов, М.Ю. Судаков. — М.: КУРС, 2018. — 304 с.

ISBN 978-5-906923-04-2

Рассмотрены проблемы теории и моделирования квадрупольных фильтров масс. Сделана оценка современного состояния квадрупольной масс-спектрометрии и направлений ее развития. Приведены основные методы теоретического исследования устройств с удержанием заряженных частиц в квадрупольных ВЧ-полях, с использованием теории возмущений, концепции эффективного потенциала и функций огибающих траекторий заряженных частиц, развит матричный метод решения уравнений Хилла. Приведен анализ влияния квадрупольного возбуждения на движение ионов в ВЧ-полях фильтров масс. Исследованы квадрупольные анализаторы с нелинейными полями. Приведены результаты моделирования реальных фильтров масс с учетом столкновительного охлаждения ионов и моделирования нового способа фильтрации с использованием полос стабильности. Предложены варианты дизайна новых масс-анализаторов квадрупольного типа. Содержит шесть приложений.

Для специалистов, научных работников, работающих в области аналитических методов исследования вещества, руководителей и экспертов инновационных и венчурных компаний; будет полезна аспирантам и студентам соответствующих специальностей.

УДК 621.384.82(075.4)
ББК 22.344я73

Электронно-
Библиотечная
Система
znanium.com

ISBN 978-5-906923-04-2

© Апацкая М.В., Мамонтов Е.В.,
Судаков М.Ю., 2017
© КУРС, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
--------------------------	---

ВВЕДЕНИЕ	5
-----------------------	---

Глава 1

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ КВАДРУПОЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ МАСС И ПРИБОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ	10
--	----

1.1. Введение. Удержание частиц в ВЧ-полях.....	10
1.2. Разделение ионов по массе в квадрупольных ВЧ-полях.....	12
1.2.1. Уравнения движения ионов в квадрупольных полях и диаграмма стабильности.....	12
1.2.2. Принцип разделения ионов по массе. Квадрупольный фильтр масс.....	14
1.2.3. Параметры, характеризующие работу квадрупольных фильтров масс.....	16
1.3. Приборы на основе квадрупольных анализаторов.....	19
1.3.1. Вводные замечания. Наиболее важные достижения в технологии квадрупольных фильтров масс.....	19
1.3.2. Анализаторы на основе КФМ.....	20
1.3.3. Квадрупольные фильтры масс для анализа тяжелых ионов.....	22
1.3.4. Тройной квадруполь (TripleQuad, QqQ).....	22
1.3.5. Линейные ловушки Q-TRAP.....	24
1.3.6. Тандем квадрупольного анализатора с времяпролетным масс-спектрометром. Приборы Qq-TOF.....	25
1.4. Выводы.....	26

Глава 2

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ УСТРОЙСТВ С ВЧ-УДЕРЖАНИЕМ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ	28
--	----

2.1. Введение.....	28
2.2. Метод уравнения Матье.....	29
2.3. Метод эффективного потенциала.....	31
2.3.1. Формализм метода.....	31
2.3.2. Эффективный потенциал, потенциальная энергия, глубина ямы.....	33

2.3.3.	<i>Равновесное распределение координат и скоростей ионов, захваченных в ВЧ-поле в присутствии буферного газа</i>	35
2.4.	Матричный метод для уравнения Хилла.....	38
2.4.1.	<i>Матрица монодромии, «стробоскопическое» отображение</i>	39
2.4.2.	<i>Стабильность решений, аналитическая форма, секулярная частота</i>	41
2.4.3.	<i>Вычисление диаграмм стабильности для негармонического питания</i>	43
2.4.4.	<i>Эллипсы захвата</i>	50
2.4.5.	<i>Вычисление параметров эллипсов для произвольной фазы</i>	53
2.4.6.	<i>Акцептанс квадрупольного фильтра масс</i>	56
2.4.7.	<i>Спектр колебаний захваченных ионов</i>	62
2.5.	Численное моделирование движения ионов.....	65
2.6.	Выводы.....	68

Глава 3

РАЗВИТИЕ МАТРИЧНОГО МЕТОДА. ТЕОРИЯ ВОЗМУЩЕНИЙ И УРАВНЕНИЯ ОГИБАЮЩИХ КОЛЕБАНИЙ.....

3.1.	Введение.....	70
3.2.	Формализм теории возмущений для уравнения Хилла.....	70
3.3.	Отклонение рабочей точки как возмущение.....	74
3.3.1.	<i>Общие соображения</i>	74
3.3.2.	<i>Граница стабильности режима ВЧ линейной ловушки на основе квадрупольного анализатора</i>	76
3.3.3.	<i>Вершина первой совместной зоны стабильности фильтра масс</i>	78
3.3.4.	<i>Теоретическая разрешающая способность и другие полезные соотношения</i>	81
3.4.	Концепция эффективного потенциала для движения ионов вблизи вершины первой зоны стабильности фильтра масс.....	84
3.4.1.	<i>Общие сведения</i>	84
3.4.2.	<i>Уравнения огибающих</i>	85
3.4.3.	<i>Концепция эффективного потенциала</i>	88
3.5.	Выводы.....	96

Глава 4

ФИЛЬТР МАСС С КВАДРУПОЛЬНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ.....

4.1.	Введение.....	97
------	---------------	----

4.2.	Анализ влияния квадрупольного возбуждения на движение ионов в фильтре масс	97
4.2.1.	Уравнения движения ионов при квадрупольном возбуждении	97
4.2.2.	Теория возмущений для матрицы монодромии	100
4.2.3.	Уравнения огибающих при наличии квадрупольного возбуждения	101
4.2.4.	Общая характеристика разбиения диаграммы стабильности	103
4.2.5.	Анализ параметров разбиения и сравнение с точными результатами	107
4.3.	Использование квадрупольного возбуждения для улучшения характеристик фильтров масс	110
4.3.1.	Проблемы повышения разрешающей способности квадрупольных фильтров масс	110
4.3.2.	Ускорение сортировки ионов при использовании квадрупольного возбуждения	113
4.3.3.	Теоретическое исследование случая квадрупольного возбуждения двумя сигналами	115
4.3.4.	Моделирование формы массового пика	119
4.3.5.	Обсуждение результатов данного раздела	124
4.4.	Выводы	126

Глава 5

	НЕЛИНЕЙНЫЕ ИСКАЖЕНИЯ ПОЛЯ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА РАБОТУ КВАДРУПОЛЬНОГО ФИЛЬТРА МАСС	129
5.1.	Введение	129
5.2.	Квадрупольные анализаторы со стержнями круглого сечения	131
5.2.1.	Расчет электрических полей для квадрупольных анализаторов со стержнями круглого сечения	131
5.2.2.	Двумерное электростатическое поле. Амплитуды нелинейных искажений	133
5.2.3.	Моделирование формы линии пропускания фильтра масс. Определение оптимальной геометрии электродов	136
5.3.	Уравнения огибающих с учетом искажений поля	143
5.3.1.	Матрица стробоскопического преобразования и уравнения огибающих при наличии искажений поля 6-го и 10-го порядков	143
5.3.2.	Анализ нелинейной части эффективного потенциала	149
5.3.3.	Квадрупольные анализаторы с октупольными искажениями поля	152

5.3.4.	<i>Нелинейный характер фильтрации в квадрупольных анализаторах с цилиндрическими стержнями и нечувствительность островков стабильности к нелинейным искажениям</i>	155
5.4.	Квадрупольные анализаторы с намеренно внесенными октупольными искажениями поля.....	159
5.4.1.	<i>Геометрия квадрупольных анализаторов с намеренно внесенными октупольными искажениями</i>	159
5.4.2.	<i>Эффективный потенциал и форма линии квадрупольных анализаторов с октупольными искажениями</i>	162
5.5.	Выводы	167

Глава 6

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАЛЬНЫХ КВАДРУПОЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ МАСС.....

6.1.	Введение	170
6.2.	Расчет полей для моделирования квадрупольных фильтров масс.....	170
6.2.1.	<i>Анализ электрических полей</i>	172
6.2.2.	<i>Расчет двумерных электрических полей для квадрупольных анализаторов</i>	172
6.2.3.	<i>Расчет переходных электрических полей для квадрупольных фильтров масс</i>	176
6.2.4.	<i>Свойства переходных полей в квадрупольных фильтрах масс</i>	178
6.3.	Модель квадрупольного фильтра масс с интерфейсом столкновительного охлаждения ионов.....	181
6.3.1.	<i>Моделирование столкновительного охлаждения ионов</i>	181
6.3.2.	<i>Описание модели</i>	182
6.3.3.	<i>Процедура моделирования и результаты</i>	187
6.3.4.	<i>Квадрупольный анализатор без префильтра</i>	191
6.3.5.	<i>Моделирование квадрупольных фильтров масс с префильтром Брубакера</i>	195
6.4.	Моделирование нового способа фильтрации ионов с использованием полос стабильности X-band.....	199
6.4.1.	<i>Вводные замечания</i>	199
6.4.2.	<i>Фильтрация ионов с использованием X-band в квадрупольных фильтрах с префильтром Брубакера</i>	202
6.4.3.	<i>Квадрупольные без префильтра в новом режиме фильтрации ионов с использованием X-band</i>	205
6.5.	Выводы	208

Глава 7	
ДИЗАЙН НОВЫХ КВАДРУПОЛЬНЫХ ФИЛЬТРОВ МАСС И ПРИОРОВ ТИПА ТРОЙНОЙ КВАДРУПОЛЬ	210
7.1. Введение	210
7.2. Дизайн квадрупольного фильтра масс нового типа	210
7.3. Дизайн тройного квадрупольного нового типа.....	214
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	218
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	222
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	231
Английские сокращения	231
Русские сокращения	232
СПИСОК ОСНОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	233
Приложение 1	
ИСТОРИЯ ОТКРЫТИЯ СТОЛКНОВИТЕЛЬНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ ИОНОВ	234
Перевод.....	236
Приложение 2	
ВЫЧИСЛЕНИЕ СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ В ФОРМАЛИЗМЕ МАТРИЧНОГО МЕТОДА	239
Приложение 3	
ВЫЧИСЛЕНИЕ БАЗОВЫХ РЕШЕНИЙ УРАВНЕНИЙ МАТЬЕ НА ГРАНИЦАХ СТАБИЛЬНОСТИ ДИАГРАММЫ	242
ПЗ.1. Введение	242
ПЗ.2. Общая схема вычисления базовых решений уравнения Матье	242
ПЗ.3. Вычисление базовых решений в вершине первой зоны стабильности: движение по X.....	244
ПЗ.4. Вычисление базовых решений в вершине первой зоны стабильности: движение по Y	246
ПЗ.5. Вычисление базовых решений на границе стабильности режима ВЧ линейной ловушки	247
Приложение 4	
ДРУГИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СОЗДАНИЯ ПОЛОС СТАБИЛЬНОСТИ	249

Приложение 5	
ИНСТРУМЕНТ PANALYZER В ПРОГРАММЕ SIMAX	254
П5.1. Введение	254
П5.2. Анализ двумерных полей	255
П5.3. Анализ трехмерных полей.....	258
П5.4. Примеры анализа переходных полей квадрупольного фильтра масс.....	261
П5.5. Использование осевых разложений мультипольных полей для вычисления электрического поля в моделированиях.....	268

Приложение 6	
МОДЕЛЬ ТВЕРДЫХ СФЕР ДЛЯ ОПИСАНИЯ СТОЛКНОВЕНИЙ ИОНОВ С ЧАСТИЦАМИ БУФЕРНОГО ГАЗА	275
П6.1. Введение. Описание процедуры моделирований.....	275
П6.2. Оценка вероятности столкновений для модели твердых сфер.....	277
П6.3. Моделирование случайных параметров столкновения для модели твердых сфер	279
П6.4. Расчет скорости иона после столкновения.....	284
П6.5. Тестирование модели	286
<i>П6.5.1. Адекватность описания релаксации кинетической энергии ионов от десятков электронвольт до тепловых.....</i>	286
<i>П6.5.2. Сходимость к распределению Максвелла—Больцмана в состоянии теплового равновесия.....</i>	288
<i>П6.5.3. Измерение мобильности ионов.....</i>	290
<i>П6.5.4. Исследование равновесных распределений ионов в высокочастотном квадрупольном поле в равновесии с буферным газом.....</i>	291