



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
G01N 27/62 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017138775, 07.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
07.11.2017

Дата регистрации:  
26.03.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.11.2017

(45) Опубликовано: 26.03.2019 Бюл. № 9

Адрес для переписки:  
390035, г. Рязань, ул. Старая дубрава, 1, кв. 78,  
Мамонтов Е.В.

(72) Автор(ы):

Мамонтов Евгений Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Мамонтов Евгений Васильевич (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, 2014, V. 28, P. 430-438. RU 2487226 C1, 27.10.2013. RU 2634614 C1, 02.11.2017. WO 2010129690 A2, 11.11.2010. US 7560688 B2, 14.07.2009.

(54) Способ масс-анализа ионов в квадрупольных высокочастотных полях с дипольным возбуждением колебаний на границах стабильности

(57) Реферат:

Изобретение относится к области масс-спектрометрии и может быть использовано для улучшения аналитических, эксплуатационных и коммерческих характеристик приборов микроанализа вещества, использующих свойства траекторий движения ионов в электрических полях. Технический результат - повышение разрешающей способности, усовершенствование систем ВЧ питания, возбуждения и развертки квадрупольных масс-анализаторов с резонансным выводом ионов. Способ масс-анализа с резонансным возбуждением колебаний ионов

отличается тем, что частота возбуждающего поля выбирается равной частоте одной из гармоник колебаний ионов на границах диаграммы стабильности Матье, а развертка масс осуществляется изменением во времени постоянной составляющей квадрупольного поля при постоянстве параметров его высокочастотной составляющей. Способ позволяет повысить разрешающую способность и чувствительность, расширить диапазон анализируемых масс и увеличить скорость анализа квадрупольных масс-спектрометров с резонансным выводом ионов.

RU 2 683 018 C1

RU 2 683 018 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*G01N 27/62* (2018.08)

(21)(22) Application: **2017138775, 07.11.2017**

(24) Effective date for property rights:  
**07.11.2017**

Registration date:  
**26.03.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **07.11.2017**

(45) Date of publication: **26.03.2019** Bull. № 9

Mail address:

**390035, g. Ryazan, ul. Staraya dubrava, 1, kv. 78,  
Mamontov E.V.**

(72) Inventor(s):

**Mamontov Evgenij Vasilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Mamontov Evgenij Vasilevich (RU)**

(54) **METHOD OF MASS ANALYSIS OF IONS IN QUADRUPOLE HIGH-FREQUENCY FIELDS WITH DIPOLE EXCITATION OF OSCILLATIONS ON BORDERS OF STABILITY**

(57) Abstract:

FIELD: physics.

SUBSTANCE: invention relates to the field of mass spectrometry and can be used to improve the analytical, operational and commercial characteristics of microanalysis devices for a substance, using the properties of ion motion trajectories in electric fields. Method of mass analysis with resonant excitation of oscillations of ions is characterized in that the frequency of the exciting field is chosen equal to the frequency of one of the harmonics of the oscillations of ions at the boundaries of the Mathieu stability diagram, and the mass sweep is carried out by the time variation of the

constant component of the quadrupole field with the constancy of the parameters of its high frequency component. Method allows to increase the resolution and sensitivity, to expand the range of the analyzed mass and to increase the speed of analysis of quadrupole mass spectrometers with resonant output of ions.

EFFECT: resolution enhancement, improvement of high-frequency power supply systems, excitation and scanning of quadrupole mass analyzers with resonant ion output.

1 cl

RU 2 683 018 C1

RU 2 683 018 C1

Изобретение относится к области масс-спектрометрии и может быть использовано для улучшения аналитических, эксплуатационных и коммерческих характеристик приборов микроанализа вещества, использующих свойства траекторий движения ионов в высокочастотных [ВЧ] квадрупольных электрических полях при наложении на них близких к однородным возбуждающих полей. Техническая задача предлагаемого изобретения заключается в усовершенствовании системы ВЧ питания, возбуждения и развертки квадрупольных масс-анализаторов с резонансным выводом ионов. Известными приборами такого типа являются квадрупольные линейные ионные ловушки с гиперболическими или цилиндрическими электродами с масс-селективным выводом ионов путем дипольного резонансного возбуждения колебаний ионов на секулярных частотах [1-3]. Разрешение и массовый диапазон приборов этого типа ограничен величиной  $10^3$ . Предлагаемый способ позволяет существенно улучшить аналитические параметры, а также усовершенствовать систему ВЧ питания и развертки масс квадрупольных масс-спектрометров с резонансным выводом ионов.

Способ масс-анализа ионов в квадрупольных высокочастотных полях с дипольным возбуждением колебаний на границах стабильности, заключающийся в воздействии на образованные или введенные в рабочую область квадрупольного анализатора  $|x| < r_0$ ,

$|y| < r_0$ ,  $|z| < \frac{L}{2}$ , где  $r_0$  - минимальное расстояние электродов от оси Z, L - длина

анализатора по оси Z, ионы с начальными координатами  $x_0, y_0 < r_0$ ,  $z_0 < \frac{L}{2}$

суперпозицией электрических полей: квадрупольного, высокочастотного, сформированного под действием питающих напряжений  $u_1(t) = -u_2(t) = V \cos(\Omega t + \phi)$ , где

V,  $\Omega$ ,  $\phi$  - амплитуда, частота и начальная фаза высокочастотных напряжений, приложенных к парам, расположенным по осям X и Y, гиперболических (или цилиндрических) электродов, и, близкого к однородному, возбуждающего поля, сформированного под действием возбуждающего напряжения  $u_B(t) = V_B \cos(\omega_B t + \phi_B)$ , где

$V_B$ ,  $\omega_B$ ,  $\phi_B$  - амплитуда, частота и начальная фаза напряжения, приложенного между парой электродов на оси Y, в процессе которого амплитуды колебаний ионов резонансно нарастают и они через щели в электродах вдоль оси Y выводятся из анализатора на регистрацию, отличающийся тем, что на высокочастотное квадрупольное поле путем добавления к питающим напряжениям  $u_1(t)$  и  $u_2(t)$  постоянных составляющих U и -U

накладывается статическое квадрупольное поле, а частота возбуждающего поля

выбирается из ряда  $\omega_B = r\Omega + \omega_S$ , где  $r = 0, \pm 1, \pm 2 \dots$ ,  $\omega_S = \beta \frac{\Omega}{2}$  - секулярная частота со

значениями параметра стабильности  $\beta = 0$  или  $\beta = 1$ , соответствующими границам  $a_0(q)$  или  $b_1(q)$  диаграммы стабильности Матье, причем развертка масс анализатора

осуществляется изменением во времени постоянных составляющих U и -U питающих напряжений  $u_1(t)$  и  $u_2(t)$  при постоянстве амплитуды V их ВЧ составляющих.

В квадрупольных масс-анализаторах с распределением потенциала вида:

$$\Phi(x, y) = [U + V \cos(\Omega t + \phi)] \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}, \quad (1)$$

где U - постоянная составляющая питающего напряжения, движение ионов по осям X и Y описывается уравнениями Матье [4]:

$$\ddot{x} + [a + 2q \cos(\Omega t + \varphi)]x = 0, \quad (2)$$

$$\ddot{y} - [a + 2q \cos(\Omega t + \varphi)]y = 0,$$

где  $a = \frac{8eV}{r_0^2 \Omega^2 m}$ ,  $q = \frac{4eV}{r_0^2 \Omega^2 m}$  - параметр Матье,  $m$ ,  $e$  - масса и заряд ионов.

Решениями уравнений (2) являются суммы гармонических функций с частотами:

$$\omega_r = r\Omega + \omega_s, \quad (3)$$

Частота  $\omega_s = \beta \frac{\Omega}{2}$  секулярной составляющей колебаний ионов в зависимости от

значения параметра стабильности  $0 \leq \beta \leq 1$ , определяемого параметрами Матье  $a$  и  $q$ , лежит в пределах  $0 - \Omega/2$ . Значения  $\beta=0$  и  $\beta=1$  соответствуют границам  $a_0(q)$  и  $b_1(q)$  диаграммы стабильности Матье [4]. В известных прототипах квадрупольных масс-анализаторов с резонансным выводом ионов используется режим питания без постоянной составляющей ( $U=0$ , параметр Матье  $a=0$ ), а развертка масс осуществляется изменением во времени амплитуды  $V$  питающего ВЧ напряжения.

Для резонансного вывода ионов на квадрупольное поле накладывається возбуждающее поле с распределением потенциала по оси  $Y$ , близким к линейному:

$$\Phi_a(y) \approx \frac{V_a \cos(\omega_a t + \varphi_a)}{2r_0} y. \quad (4)$$

Процесс возбуждения колебаний наступает при равенстве частот возбуждающего поля и одной из гармоник колебаний ионов  $\omega_b = \omega_r$ . При этом соотношение спектральных составляющих в возбужденном колебании не зависит от номера  $r$  возбуждаемой гармоники.

В решении уравнения (2) для координаты  $y$  наибольшую амплитуду имеет составляющая с секулярной частотой  $0 \leq \omega_s \leq \frac{\Omega}{2}$ , поэтому в прототипах для резонансного вывода используют возбуждение секулярных колебаний ионов и частоту возбуждающего поля выбирают равной частоте секулярных колебаний анализируемых ионов  $\omega_b = \omega_s$ . В этом случае разрешающая способность квадрупольных масс-анализаторов с резонансным выводом ионов возрастает пропорционально  $\sqrt{\omega_s}$ , поэтому частоту возбуждающего поля желательно увеличивать [1]. Но росту разрешения препятствует наложение на секулярную составляющую высших гармоник колебаний ионов, в первую очередь соседней гармоники с частотой  $\Omega - \omega_s$  и амплитудой, пропорциональной  $\sim \omega_s$ . Поэтому частоту возбуждающего поля ограничивают величиной

$$\omega_b < \frac{\Omega}{3}.$$

В предлагаемом способе к ВЧ питающим напряжениям добавляются медленно изменяющиеся в процессе развертки масс напряжения  $U(t)$  и  $-U(t)$ , под действием которых параметр  $\beta$  изменяется, и в момент резонансного возбуждения принимает значение 0 или 1, соответствующее одной из границ  $a_0(q)$  или  $b_1(q)$  диаграммы стабильности Матье. При этом частота возбуждающего поля оказывается кратной частоте квадрупольного

ВЧ поля  $\Omega$  или ее половине  $\frac{\Omega}{2}$ :

- на границе стабильности  $a_0(q)$ , где параметр стабильности и секулярная частота, соответственно, равны  $\beta=0$ ,  $\omega_s=0$ , частота возбуждающего поля выбирается из ряда 0,

$\Omega, 2\Omega, \dots$

- на границе стабильности  $b_1(q)$ , где  $\beta=1$ ,  $\omega_s = \frac{\Omega}{2}$ , частота возбуждающего поля

5 выбирается из ряда  $\frac{\Omega}{2}, \frac{3\Omega}{2}, \frac{5\Omega}{2}, \dots$

Амплитуды гармонических составляющих колебаний ионов с ростом их номера  $g$  быстро убывают, поэтому эффективно для возбуждения могут использоваться только частоты  $\omega_B=0, \Omega$  при  $\beta=0$  и  $\omega_s = \frac{\Omega}{2}$  при  $\beta=1$ . Более перспективным для расширения  
10 аналитических возможностей и усовершенствования систем питания и развертки квадрупольных масс-анализаторов с резонансным выводом ионов является режим возбуждения колебаний ионов на границе стабильности  $a_0(q)$  под действием постоянного однородного поля.

15 Развертка масс анализаторов с резонансным возбуждением колебаний ионов на границах диаграммы Маттье осуществляется сканированием параметра стабильности от начального значения  $\beta_0$  до конечного значения  $\beta=0$  под действием изменяющихся во времени постоянных составляющих  $U(t)$  и  $-U(t)$  питающих напряжений. При достижении параметром стабильности ионов анализируемой массы значения  $\beta=0$   
20 выполняется равенство частот  $\omega_B=\omega_s$  и наступает резонанс, в процессе которого координата колебаний неограниченно нарастают и ионы через щели в электродах выводятся из анализатора на регистрацию.

Возбуждение колебаний ионов на границах стабильности по сравнению со случаем

25  $\omega_s < \frac{\Omega}{2}$  имеет ряд преимуществ:

- увеличивается скорость нарастания амплитуды вынужденных колебаний ионов, изменяющейся на границах стабильности пропорционально  $t^2$ ;

30 - снижается влияние на возбуждаемые колебания побочных гармоник, так как их частоты оказываются кратными частоте возбуждающего поля  $\omega_r = r\omega_B$ ;

- снижается влияние разброса начальных координат  $u_0$  и скоростей  $v_{0y}$  ионов на разрешающую способность масс-анализатора, так как на границах стабильности амплитуды колебаний, обусловленных параметрами  $u_0$  и  $v_{0y}$ , нарастают

35 пропорционально  $t$ , а амплитуды возбуждаемых колебаний пропорционально  $t^2$ ;

- на границе стабильности  $a_0(q)$  возбуждаемые колебания ионов имеют однополярный характер;

40 - развертка масс анализатора происходит медленным изменением постоянных составляющих при неизменных амплитудах и частотах ВЧ составляющих питающих напряжений.

Перечисленные свойства режима возбуждения колебаний ионов на границах диаграммы стабильности Маттье позволяют повысить разрешающую способность, расширить массовый диапазон и усовершенствовать систему ВЧ питания и развертки масс квадрупольных масс-спектрометров с резонансным выводом ионов и могут быть  
45 использованы при создании более совершенных приборов микроанализа вещества различного применения

Литература

1. D.J. Douglas, N.V. Konenkov. Mass selectivity of dipolar resonant excitation in linear

quadrupole ion trap // Rapid Communications in Mass Spectrometry. 2014. V. 28. P. 430-438

2. Collings B.A., Stott W.R., Londry F.A. Resonant excitation in low-pressure linear ion trap // J. Am. Soc. Mass Spectrom. 2003. Vol. 14. P. 522-534

3. S.M. Williams, K.W.M. Sin, F.A. Londry, V.I. Baranov Resonant excitation by linear ion trap simulations. J. Am. Soc. Mass spectrum. 2007 Vol. 18. P. 578

4. Мак-Лахлан Н.В. Теория и приложения функций Матъе. М.: Иностранная литература. 1953. 474.

#### (57) Формула изобретения

10 Способ масс-анализа ионов в квадрупольных высокочастотных полях с дипольным возбуждением колебаний на границах стабильности, заключающийся в воздействии на образованные или введенные в рабочую область квадрупольного анализатора  $|x| < r_0$ ,

$|y| < r_0$ ,  $|z| < \frac{L}{2}$ , где  $r_0$  - минимальное расстояние электродов от оси Z, L - длина

15

анализатора по оси Z, ионы с начальными координатами  $x_0, y_0 < r_0$ ,  $z_0 < \frac{L}{2}$

суперпозицией электрических полей: квадрупольного, высокочастотного, сформированного под действием питающих напряжений  $u_1(t) = -u_2(t) = V \cos(\Omega t + \phi)$ , где

20

V,  $\Omega$ ,  $\phi$  - амплитуда, частота и начальная фаза высокочастотных напряжений, приложенных к парам, расположенным по осям X и Y, гиперболических (или цилиндрических) электродов и близкого к однородному возбуждающего поля, сформированного под действием возбуждающего напряжения  $u_B(t) = V_B \cos(\omega_B t + \phi_B)$ , где

25

$V_B$ ,  $\omega_B$ ,  $\phi_B$  - амплитуда, частота и начальная фаза напряжения, приложенного между парой электродов на оси Y, в процессе которого амплитуды колебаний ионов резонансно нарастают и они через щели в электродах вдоль оси Y выводятся из анализатора на регистрацию, отличающийся тем, что на высокочастотное квадрупольное поле путем добавления к питающим напряжениям  $u_1(t)$  и  $u_2(t)$  постоянных составляющих U и -U

30

накладывается статическое квадрупольное поле, а частота возбуждающего поля

выбирается из ряда  $\omega_B = r\Omega + \omega_S$ , где  $r = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $\omega_S = \beta \frac{\Omega}{2}$  - секулярная частота со

значениями параметра стабильности  $\beta = 0$  или  $\beta = 1$ , соответствующими границам  $a_0(q)$

35

или  $b_1(q)$  диаграммы стабильности Матъе, причем развертка масс-анализатора осуществляется изменением во времени постоянных составляющих U и -U питающих напряжений  $u_1(t)$  и  $u_2(t)$  при постоянстве амплитуды V их ВЧ составляющих.

40

45