

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД  
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

Інженерно-технічний факультет  
Кафедра приладобудування

ДО ЗАХИСТУ ДОПУЩЕНО

Завідувач кафедри

к. ф. – м. н.. Ігор ЧИЧУРА

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 р.

ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до кваліфікаційної магістерської роботи

спеціальність 174 Автоматизація, комп'ютерно-інтегровані технології та  
робототехніка

на тему:

АВТОМАТИЗАЦІЯ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ МАГНІТНИМ МАС-  
СПЕКТРОМЕТРА МІ – 1201

Виконав студент

Андрій Діус

(ім'я ПРІЗВИЩЕ) (підпис)

Керівник:

Володимир ЦИГИКА

(вчене звання, посада, ім'я ПРІЗВИЩЕ) (підпис)

Ужгород – 2024

# Ужгородський національний університет

Інженерно-технічний факультет

Кафедра приладобудування

Освітньо-кваліфікаційний рівень «МАГІСТР»

Спеціальність 151 Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології

ЗАТВЕРДЖУЮ  
завідувач кафедри  
ст. викл. Ігор ЧИЧУРА

«\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 р.

## ЗАВДАННЯ НА МАГІСТЕРСЬКУ РОБОТУ студенту Діусу Андрію Олександровичу (прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема МР: Автоматизація системи управління та реєстрації даних мас-спектрометра МІ – 1201

керівник роботи: Цигика В. В., канд. фіз. – мат. наук, доц. каф. ПБ,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені Розпорядженням по ІТФ від "\_\_\_" \_\_\_\_\_ 2024 року № \_\_\_\_.

2. Строк подання студентом роботи "\_\_\_" грудня 2024 року.

3. Вихідні дані до роботи:

Розглянути системи автоматизації мас-спектрометричного експерименту, блок-схему системи реєстрації мас-спектрометра МІ – 1201, розробити схему електричну структурну одного з функціональних модулів розглянутої системи, розробити відповідну схему електричну принципову на базі сучасного мікроконтролера.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити):

Вступ, огляд науково-технічної літератури по темі МР, розробка схеми електричної структурної та схеми електричної принципової мікроконтролерного модулю системи реєстрації магнітного мас-спектрометра, висновки, перелік посилань, додатки.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень):  
структурна схема приладу, схема електрична принципова

6. Консультанти розділів роботи

| Розділ                      | Прізвище, ініціали та посада консультанта | Підпис, дата   |                  |
|-----------------------------|-------------------------------------------|----------------|------------------|
|                             |                                           | завдання видав | завдання прийняв |
| Електроніка та схемотехніка | ст. викл. Чичура І. І.                    |                |                  |
|                             | Папп О. В.                                |                |                  |
|                             |                                           |                |                  |
|                             |                                           |                |                  |

7. Дата видачі завдання " 10 " вересня 2024 року.

### КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

| № з / п | Назва етапів виконання КБР                                    | Строк виконання етапів проекту | Примітка |
|---------|---------------------------------------------------------------|--------------------------------|----------|
| 1       | Написання огляду науково-технічної літератури по темі МР      | до 15 / 10 / 24                |          |
| 2       | Розробка схеми електричної структурної, вибір елементної бази | до 25 / 10 / 24                |          |
| 3       | Розробка схеми електричної принципової                        | до 10 / 11 / 24                |          |
| 4       | Робота над програмним забезпеченням                           | до 25 / 11 / 24                |          |
| 5       | Виготовлення графічного матеріалу                             | до 30 / 11 / 24                |          |
| 6       | Написання пояснювальної записки МР                            | до 10 / 12 / 24                |          |
|         |                                                               |                                |          |

Студент

Андрій Діус

(підпис) Ім'я ПРІЗВИЩЕ

Керівник КБР

Володимир ЦИГИКА

(підпис) Ім'я ПРІЗВИЩЕ

## Реферат

Кваліфікаційна робота присвячена проєктуванню Автоматизація системи керування магнітним мас-спектрометром МІ – 1201.

Метою роботи є розробка та впровадження автоматизованої системи керування магнітним мас-спектрометром МІ – 1201 для підвищення точності, продуктивності та ефективності його роботи.

Сучасні вимоги до аналітичних досліджень потребують високої точності, швидкості аналізу та можливості обробки великих обсягів даних. Магнітний мас-спектрометр МІ – 1201, завдяки своїм унікальним характеристикам, широко використовується для аналізу ізотопного складу речовин. Однак, існуючі системи керування цього обладнання потребують модернізації для оптимізації його роботи та інтеграції із сучасними інформаційними технологіями.

У першому розділі описується сучасний стан використання магнітних мас-спектрометрів, їх застосування в наукових та промислових дослідженнях. Здійснено огляд основних технологій, магнітних мас-спектрометрів, зокрема моделі МІ – 1201.

У другому розділі проведено аналіз технічного завдання, визначено ключові вимоги до автоматизованої системи керування спектрометром МІ – 1201. Виконано підбір компонентів системи, Розглянуто існуючі аналоги автоматизованих систем керування та їх можливості.

У третьому розділі описано процес створення принципових схем автоматизації спектрометра а також обґрунтовано перспективи подальшого розвитку і вдосконалення системи.

Результатом роботи є створена автоматизована система керування магнітним мас-спектрометром МІ – 1201, яка дозволяє підвищити точність вимірювань, знизити вплив людського фактора і забезпечити можливість інтеграції з сучасними інформаційними системами.

Робота викладена на 77 сторінках, у тому числі включає 12 рисунків та список цитованої літератури із 43 джерел.

**КЛЮЧОВІ СЛОВА:** АВТОМАТИЗАЦІЯ, МАГНІТНИЙ МАС-СПЕКТРОМЕТР, МІ – 1201, СИСТЕМА КЕРУВАННЯ..

## **Abstract**

The qualification paper is devoted to the design of the automated control system for the magnetic mass spectrometer MI – 1201.

The objective of the work is to develop and implement an automated control system for the magnetic mass spectrometer MI – 1201 to improve its accuracy, productivity, and operational efficiency.

Modern analytical research requires high precision, fast analysis, and the capability to process large volumes of data. Due to its unique characteristics, the magnetic mass spectrometer MI – 1201 is widely used for isotopic composition analysis. However, the existing control systems for this equipment require modernization to optimize its operation and integrate it with modern information technologies.

The first chapter describes the current state of magnetic mass spectrometer applications, focusing on their use in scientific and industrial research. A review of the primary technologies used in magnetic mass spectrometers, including the MI – 1201 model, is provided.

The second chapter analyzes the technical specifications, defines the key requirements for the automated control system of the MI – 1201 spectrometer, and selects the components of the system. Existing analogs of automated control systems and their capabilities are also reviewed.

The third chapter describes the process of developing the schematic designs for automating the spectrometer and justifies the prospects for further development and improvement of the system.

The result of the work is a created automated control system for the magnetic mass spectrometer MI – 1201, which enhances measurement accuracy, reduces human error, and enables integration with modern information systems.

The work is presented on 77 pages, including 12 figures and a list of references comprising 43 sources.

**KEYWORDS:** AUTOMATION, MAGNETIC MASS SPECTROMETER, MI – 1201,  
CONTROL SYSTEM.

## Зміст

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Вступ.....                                                                   | 7  |
| 1. Загальна характеристика мас-спектрометрії та можливості приладів.....     | 10 |
| 1.1. Фізична сутність мас-спектрометричного аналізу.....                     | 10 |
| 1.2. Основні області застосування мас-спектрометрії.....                     | 18 |
| 1.3. Приклади виконання аналізу для багатокomпонентної газової суміші.....   | 21 |
| 2. Будова та принцип роботи мас-спектрометру мі – 1201.....                  | 23 |
| 2.1. Будова та робота складових частин мас-спектрометру.....                 | 23 |
| 2.2. Призначення мас-спектрометра Мі – 1201.....                             | 31 |
| 2.3. Модернізація системи керування магнітного мас- спектрометру МІ – 1201.. | 33 |
| 3. Проектно-конструкторський розділ.....                                     | 51 |
| 3.1. Визначення вимог до пристрою.....                                       | 51 |
| 3.2. Розробка електрично принципової схеми.....                              | 52 |
| 3.3. Аналіз та вибір компонентів для електронної схеми.....                  | 55 |
| 3.4. Розробка схеми друкованої плати.....                                    | 58 |
| 3.5. Розробка програмного забезпечення.....                                  | 61 |
| Висновки.....                                                                | 69 |
| Список використаних джерел.....                                              | 70 |
| Додатки.....                                                                 | 75 |

|           |     |             |        |      |                                                                           |       |          |
|-----------|-----|-------------|--------|------|---------------------------------------------------------------------------|-------|----------|
|           |     |             |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ                                               |       |          |
| Зм.       | Арк | № докум     | Підпис | Дата |                                                                           |       |          |
| розробив  |     | Діус А.О.   |        |      | Автоматизація системи керування<br>магнітним мас-спектрометра МІ-<br>1201 |       |          |
| Перевірив |     | Цигика В.В. |        |      |                                                                           |       |          |
| Н. Контр. |     |             |        |      |                                                                           |       |          |
|           |     |             |        |      |                                                                           |       |          |
|           |     |             |        |      | Літера                                                                    | Аркуш | Аркушівв |
|           |     |             |        |      | y                                                                         | 6     | 77       |
|           |     |             |        |      | УжНУ, ІТФ<br>6 курс гр. АКІТ                                              |       |          |

## ВСТУП

Сучасна наука та промисловість потребують високоточного аналізу складу речовин для вирішення широкого спектра завдань у таких сферах, як геохімія, екологія, матеріалознавство та медицина. Магнітні мас-спектрометри, зокрема модель MI – 1201, є одним із найефективніших інструментів для проведення ізотопного аналізу завдяки їхній здатності забезпечувати високу точність і надійність результатів [5].

**Актуальність дослідження.** Кінетичні процеси в методах хімічного аналізу проявляються в разі наявності процесів, швидкість яких залежить від мас окремих компонентів (дифузійні процеси) або наявності індивідуальних властивостей окремих хімічних елементів або молекулярних сполук (енергія адсорбції або конденсації). Подача газової суміші в джерело мас-спектрометра здійснюється через систему напуску, яка характеризується наявністю наступних основних елементів: дифузного подавача для газової суміші в джерело іонів мас-спектрометра, довгою циліндричною трубкою до балона напуску, обсяг якого, як і тиск аналізованої суміші, вибирається виходячи з складності і тривалості аналізу [16].

Дифузний процес закачування газової суміші з системи напуску в мас-спектрометр, супроводжується фракціонуванням компонентів аналізованої суміші в часі. Чим триваліше аналіз, тим значиміше вплив ефекту, як на точність, так і на достовірність результатів аналізу. Наявність балона напуску великого обсягу може тільки знизити величину ефекту фракціонування, не усуваючи її зовсім, оскільки дифузійний механізм перенесення газових компонентів від балона напуску до подавача також супроводжується поділом газових компонент.

Використання ВЕУ в якості детектора іонів дозволяє аналізувати газові проби об'ємом не більше  $2\text{ см}^3$  проби, тому тиск аналізованого газу і внутрішній об'єм системи напуску у багатьох разів менше, ніж в приладах з колектором. При тиску проби менше 100 Па в системі напуску об'ємом не більше  $100\text{ см}^3$ , кінетичні процеси закачування газових компонентів у систему напуску можна

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             | 7   |

описувати в наближенні рівномірної за обсягом системи напуску концентрації будь-якого компоненту в кожен момент часу.

Ручне керування мас-спектрометром МІ – 1201 є трудомістким, знижує продуктивність і збільшує ймовірність виникнення помилок через людський фактор. У зв'язку з цим автоматизація системи керування мас-спектрометром МІ – 1201 є актуальним завданням, спрямованим на оптимізацію процесів роботи приладу, підвищення точності вимірювань і ефективності його експлуатації.

**Мета дослідження.** Провести автоматизацію системи керування магнітним мас-спектрометром МІ – 1201.

Для виконання сформульованої мети дослідження, нами були поставлені наступні завдання:

- розглянути фізичну сутність мас-спектрометричного аналізу;
- перелічити основні області застосування мас-спектрометрії;
- розглянути приклади виконання аналізу для багатоконпонентної газової суміші;
- описати будову та роботу складових частин мас-спектрометру;
- виокремити головне призначення мас-спектрометру МІ – 1201;
- оцінити шляхи модернізації системи керування магнітного мас-спектрометру МІ – 1201;
- провести визначення вимог до пристрою модернізації та розробити необхідні схеми;
- обґрунтувати вибір компонентів для електронної схеми;
- реалізувати розробку друкованого макету (PCB) та програмного забезпечення.

**Об'єктом дослідження** є магнітний мас-спектрометр МІ – 1201.

**Предмет дослідження** є сукупність необхідних умов, що забезпечують найкращий підхід до автоматизації системи керування магнітним мас-спектрометром МІ – 1201.

**Методи дослідження:** теоретичний аналіз наукової літератури; аналіз та узагальнення. В основу дослідження, лягли методи порівняльного аналізу та

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 8   |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

класифікації. Вирішення поставлених у роботі завдань здійснювалося з використанням системного підходу в доборі матеріалу, методів індуктивного і логічного аналізу, спостереження та статистичні методи аналізу літературних даних, програмування.

При проведенні наукових досліджень, залежно від поставлених завдань було використано наступні наукові методи: ситуаційний підхід, методи статистичного аналізу, порівняння, прогнозування, графічний та табличний.

**Теоретична та практична цінність** роботи полягає в наявності теоретичного матеріалу по дослідженню, відсіяного з-поміж іншого в процесі пошуку інформації по темі, та в систематизації матеріалу напрямку дослідження. Проведене дослідження має більш глибокий ступінь розробки напрямку дослідження, відносно попередніх досліджень вчених, дисертантів та дослідників напрямку дослідження.

**Новизна дослідження.** Зроблено широкий літературний пошук з детальним аналізом наукової інформації. Проведено систематизацію та адаптацію отриманих літературних результатів.

**Структура роботи.** Відповідно до мети і завдань дослідження структура дипломної роботи складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаної літератури. За час роботи опрацьовано 43 літературних джерела. Зміст роботи викладено на 80 сторінках машинописного тексту.

**Джерелами інформації** для вирішення перерахованих вище завдань є збірники наукових праць, монографії, періодична література, підручники та довідники, періодичні фахові журнали.

# 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МАС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ТА МОЖЛИВОСТІ ПРИЛАДІВ

## 1.1. Фізична сутність мас-спектрометричного аналізу

Мас-спектрометрія (МС) – це потужний метод характеристики, який використовується для ідентифікації найрізноманітніших хімічних сполук. У найпростішому випадку МС є лише інструментом для визначення молекулярної маси хімічного виду у зразку [22]. Однак при високій роздільній здатності, отриманої від сучасних машин, можна розрізняти ізомери, ізотопи і навіть сполуки з номінально однаковими молекулярними масами. Були зібрані бібліотеки масових спектрів, які дозволяють швидко ідентифікувати більшість відомих сполук, включаючи білки розміром 100 кДа (100,000 ам).

В даний час в науково-дослідних лабораторіях широко застосовується велика кількість різноманітних фізичних і фізико-хімічних методів кількісного і якісного аналізу. Всі ці методи аналізу зазвичай ділять на наступні групи:

- 1) електрохімічні;
- 2) спектральні (оптичні);
- 3) хроматографічні;
- 4) радіометричні;
- 5) мас-спектрометричні.

Розглянемо більш детально мас-спектрометричний метод аналізу. Спочатку метод застосовувався тільки для вимірювання мас атомів і концентрації ізотопів. Розвиток мас-спектрометричного приладобудування дозволило відкрити нові області застосування мас-спектрометрії.

В даний час знання, які охоплює мас-спектрометрія, включають: іонну оптику, розрахунок електричних і магнітних полів, фізику процесів іонізаційних явищ, взаємодія заряджених частинок з речовиною при детектуванні, вакуумну техніку, електроніку, обчислювальну техніку. З самого початку розвитку мас-спектрометрії було зрозуміло, що даний метод володіє великими можливостями не тільки в області визначення поширеності ізотопів. Переваги мас-

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 10  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

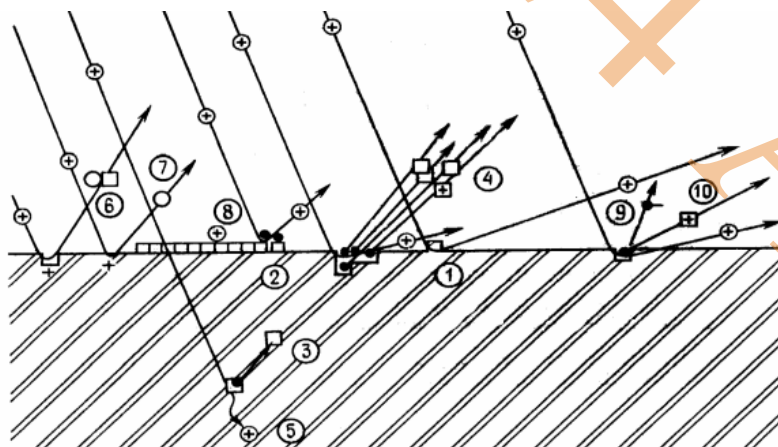
спектрометричного методу полягають у високій чутливості, точності, експресності аналізу і дуже малій кількості речовини, яка необхідна для аналізу [9].

Завдання мас-спектрометрії – визначення хімічного складу і парціальних тисків залишкових газів в відкачуваних посудинах. Аналіз включає ряд послідовних операцій: зниження тиску аналізованого газу до  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па; перетворення молекул газу в позитивні іони електронним бомбардуванням; формування електронного пучка заданої енергії в електростатичному полі; поділ іонного пучка по масам; уловлювання і реєстрація іонів, що виконуються окремо для кожної масової складової іонного пучка; розшифровку мас-спектра.

Залежно від типу розділяючої системи мас-спектрометри можуть бути класифіковані на кілька основних типів:

Магнітні мас-спектрометри – розділення іонів у таких системах здійснюється за допомогою магнітного поля, що відхиляє заряджені частинки, зокрема в залежності від їхньої маси та заряду ( $m / z$ ). Це забезпечує високу точність і високу роздільну здатність для складних аналізів [6].

Квадрупольні мас-спектрометри – у таких системах використовуються чотири електроди, які створюють змінне електричне поле. Це поле дозволяє вибірково фільтрувати іони з певними значеннями  $m / z$ , що робить систему особливо корисною для кількісних аналізів, оскільки вона дає змогу визначати інтенсивність кожного пік-сигналу для кожного з компонентів зразка.



⊕ – первинний іон; ⊞ – вторинний іон; ○ – нейтральний атом; □ – атом об'єму мішені;

□ – атом поверхні мішені; ● – вторинний електрон; ① – розсіювання іонів на атомах; ② – поверхневі дислокації; ③ – внутрішні дислокації; ④ – фізичне розпилення; ⑤ – іонна імплантація; ⑥ – хімічне розпилення; ⑦ – перенесення заряду; ⑧ – адсорбція іонів; ⑨ – емісія електронів; ⑩ – емісія поверхневих іонів

Рис. 1.1. Види взаємодій іонів з твердим тілом

Іонні пастки – ці пристрої використовують поєднання електричних і магнітних полів для утримання іонів в обмеженому просторі. Іонні пастки мають високу чутливість та здатні виявляти навіть одиничні молекули, що робить їх корисними для аналізу речовин з низькою концентрацією або вивчення рідкісних молекул.

Тандем-мас-спектрометрія (MS / MS) – ця технологія дозволяє виконувати двоетапне розділення іонів. Перший етап передбачає відбір іонів з певним значенням  $m/z$ , а потім ці іони піддаються фрагментації. Це дозволяє отримати додаткову інформацію про молекулярну структуру аналізованої сполуки, що дає змогу глибше досліджувати склад зразка [2].

Подальше удосконалення мас-спектрометричного методу та приладів відбувалося у двох напрямках: покращення характеристик мас-спектрометрів із стаціонарними електричними і магнітними полями і розробки принципово нових конструкцій динамічних мас-спектрометрів. Успіху в першому напрямку вдалося досягти таким вченим як Chen, Y. [8] і Ding, L. [13], які за рахунок положення і форми границь магнітного поля покращили фокусування іонів у мас-аналізаторі [7], а також Dawson, P. H. [11] та Douglas, D. J. [17], котрі зробили перехід до аналізуючих систем з подвійним фокусуванням в суміщених однорідних електричному і магнітному полях.

Більш доступним з точки зору практичної реалізації і досить ефективним методом удосконалення мас-спектрометричної апаратури є застосування мас-аналізаторів з великою дисперсією. В приладах з однорідним магнітним полем дисперсію підвищували шляхом збільшення габаритів магніту або за рахунок

похилих границь магнітного поля мас-аналізатора. Наслідком використання цих методів стало збільшення «оптичних плечей» приладу і ускладнення вакуумної системи. Fernandez-Lima, F. A. [20] із співробітниками для побудови мас-спектрометрів з великою дисперсією застосували магнітну призму із однорідним двовимірним полем. Зауважимо, що магнітною призмою прийнято називати аналізуючу систему, яка розділяє за масами паралельні іонні пучки в радіальній площині без їх фокусування за напрямком. В поєднанні з електричними лінзами двовимірна магнітна призма дозволяє створити прилад з просторовим фокусуванням, що є важливою умовою для підвищення чутливості мас-спектрометра.

В приладах із двовимірним магнітним полем величина дисперсії не залежить від розмірів відхиляючого магнітного поля і може бути збільшена за рахунок збільшення фокусних відстаней лінз. Перспективним напрямком покращення параметрів магнітних мас-спектрометрів є застосування аксіально-симетричних магнітних полів великої неоднорідності, зокрема поля з коефіцієнтом неоднорідності  $n=1$ , або поля типу  $r-1$ .

В разі прямих границь таке поле має властивості призми, але шляхом відповідного вибору положення і форми границь поля таке фокусування може бути забезпечене. Вперше поле  $r-1$  використали Hsu, Y. – F. [27] і Frankfater, C. [21] в бета-спектроскопії. Пізніше Fernandez-Lima, F. A. [19], Brenton, A. G. [4] дослідили іоннооптичні властивості фокусуючих магнітних призм і реалізували їх у великому сепараторі заряджених частинок, який мав високі значення технічних параметрів [1]. У мас-спектрометрії магнітні призми з полем  $r-1$  вперше застосував Bogdanov, B. [3], який побудував прилад з двома незалежними мас-аналізаторами, що вимірювали одночасно два іонних струми з будь-якої ділянки спектра мас. Високі дисперсійні властивості магнітної призми використав Donnelly, D. P. [14] для побудови мас-спектрографа із подвійним фокусуванням і отримав рекордне значення роздільної здатності 500000.

Суттєво розширили можливості мас-спектрометричного методу динамічні мас-спектрометри, чим і пояснюється те значення, якого вони набули у другій

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | KMP.AKIT.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 13  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

половині минулого століття. Загальна позитивна властивість динамічних систем полягає у відсутності необхідності фокусування іонів за напрямком, тому технологічні вимоги до точності виготовлення і розташування електродів в динамічних системах нижчі, ніж у статичних. Динамічні принципи розділення іонів дозволяють створити прилади із набагато кращими окремими метрологічними параметрами в порівнянні із статичними системами. Наприклад, верхнє значення діапазону реєстрації мас іонів в часопролітному мас-спектрометрі може досягти 100000 Д, а інформацію про зміну складу середовища можна отримати за допомогою такого приладу за час, менший ніж 10–16 с [18].

За допомогою швидкодіючих і малогабаритних динамічних мас-спектрометрів вдалося вивчити ряд фізичних процесів, що відбуваються у високому і надвисокому вакуумі, вивчити поведінку нейтральних і заряджених частинок у верхніх прошарках атмосфери і в космічному просторі, здійснити контроль герметичності електровакуумних і напівпровідникових виробів, а також застосувати динамічні мас-спектрометричні прилади в якості датчиків у системах автоматизації різних технологічних процесів [23]. Динамічні мас-спектрометри однак не можуть конкурувати зі статичними у випадку необхідності забезпечення високої точності аналізу або великої роздільної здатності.

Одночасно з розробкою нових мас-спектрометричних систем і удосконаленням існуючих вчені приділяли велику увагу вивченню процесів взаємодії електронів та іонів з молекулами, розробці нових методів іонізації і методик молекулярного аналізу твердих матеріалів, газоподібних речовин та рідин. Крім мас-спектрометрів з іонізацією електронами з'являються прилади із хімічною іонізацією, фотоіонізацією, іскровою іонізацією, іонізацією сильним електричним полем, лазерним випромінюванням, електророзпилюванням та інші. Область використання масспектрометричного методу все більше розширюється.

Розширення сфери застосування мас-спектрометричного метода в науці, техніці і промисловості поставило вимоги до постійного оновлення мас-спектрометричної апаратури. І в цьому напрямку досягнуто значних успіхів. Еволюція інженерно-технічних ідей та їх реалізація в нових конструкціях іонно-

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 14  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

оптичних приладів забезпечили новаторські досягнення по зменшенню розмірів приладів, покращенню їх характеристик і збільшенню модифікацій. На сьогоднішній день парк мас-спектрометрів в нашій країні нараховує сотні приладів різних моделей і вартості. Серед них сучасні хроматомас-спектрометри, тандемні масспектрометри, мас-спектрометри з перетворювачем Фур'є, мас-спектрометричні системи з використанням іонного циклотронного резонансу і принципово нового типу мас-аналізатора Орбітрап [24, 25].

Крім традиційних сфер застосування мас-спектрометрія прийшла в клініки і медичні центри для діагностики захворювань і допінг-контролю. Без її допомоги неможливо виконати сучасні дослідження в криміналістиці та екології, оскільки якісні і кількісні визначення екотоксикантів відбуваються сьогодні на рівні фемтограмів на кілограм матриці. Основною тенденцією розвитку аналітичних приладів в наш час є інтенсивне застосування мікропроцесорної і комп'ютерної техніки, а також створення автоматизованих мас-спектрометричних систем, спроможних визначати за один аналіз більше 100 сполук.

Мас-спектрометри розділяють сполуки на основі властивості, відомої як відношення маси до заряду. Зразок, що підлягає ідентифікації, спочатку іонізується, а потім пропускається через якусь форму магнітного поля. Виходячи з таких параметрів, як скільки часу потрібно молекулі, щоб пройти певну відстань або величину відхилення, викликаного полем, можна обчислити масу для іона. Як буде розказано далі, існують найрізноманітніші методики іонізації та виявлення сполук.

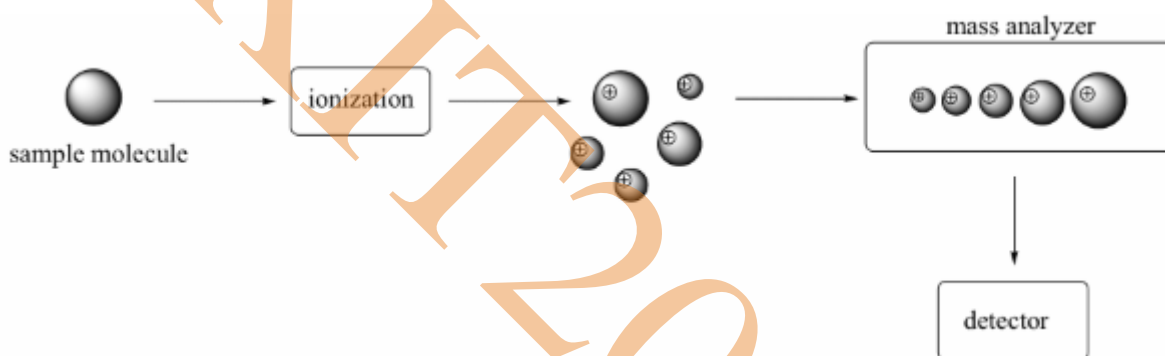
Обмеження методу мас-спектрометрії, як правило, впливають із сполук, які не легко іонізуються або розкладаються при іонізації. Геометричні ізомери, як правило, можна легко розрізнити, але відмінності в хіральності не легко вирішити. Ускладнення можуть виникнути і у зразків, які не легко розчиняються в звичайних розчинниках.

Схема мас-спектрометрів відносно проста і включає три головні елементи – іонне джерело, аналізатор і детектор. Джерело іонів призначене для отримання

іонів із заданої речовини. Аналізатор, в якому іони розділяються відповідно до відношення маси до кратності заряду  $M = \frac{m}{a}$  або енергії до кратності заряду / .

Детектор призначений для збирання іонів і отримання на виході сигналу, зручного для подальшої обробки. Реєструюча система, що служить для посилення, запису і переробки інформації.

Для отримання мас-спектра аналізованого газу, аналізатор по черзі налаштовують на іони з різними масовими числами і реєструють їх проходження через колектор у вигляді послідовного ряду піків. Для отримання розгортки мас-спектра змінюють параметри полів або енергію іонів. За способом поділу іонів в перетворювачі мас-спектрометри діляться на статичні і динамічні. У статичних мас-спектрометрах для розділення іонів використовують постійні електричні або магнітні поля, в динамічних – змінюються в часі електричні поля [26].



*Рис. 1.2. Схематичне зображення хімізму процесів іонізації при мас-спектрометрії*

На відміну від всіх інших фізико-хімічних методів, мас-спектрометричний метод аналізу можна віднести до прямих в тому відношенні, що інформація про концентрацію атомів або молекул в пробі визначається за кількістю реєстрованих їх іонів. Ідеальним для аналізу є випадок, коли  $I_i = K \cdot C_i$ , тобто зв'язок реєстрованого іонного струму  $i$ -го компонента  $I_i$  лінійно залежить від його концентрації  $C_i$ , а коефіцієнт пропорційності  $K$  однаковий для всіх компонентів. Однак на практиці доводиться мати справу тільки з наближенням до цього випадку. Відмінності в коефіцієнтах пропорційності  $K$  в значній мірі обумовлені різницею в перетинах іонізації елементів і в меншій мірі іншими ефектами. Для

ізотопів можна вважати перетини іонізації практично однаковими; відмінності, викликані іншими факторами, тут також значно менше, ніж для елементів [15].

До аналітичних систем сучасного прецизійного мас-спектрометра, головними елементами яких є джерело, сепаруючий елемент і детектор, пред'являються дуже жорсткі вимоги по відтворюваності протікаючих в них процесів.

Через дискримінаційні ефекти неможливо отримати точну відповідність електричних сигналів на виході пристрою реєстрації складу проби в області іонізації. Звідси, більш реальною є задача забезпечення відтворюваності співвідношення між зазначеними параметрами. Тоді стає можливою корекція дискримінаційних ефектів за допомогою еталонних проб і калібрувальних експериментів. Забезпечити відтворюваність умов аналізу необхідно не тільки в іонно-оптичній частині мас-спектрометра, а й у всьому приладі в цілому, так як при прецизійному аналізі вплив на похибку вимірювань дискримінаційних ефектів стає значущим у всіх його елементах. З результатів вимірювань струмів  $I_{ix}$  іонів  $i$ -х компонент проби невідомого складу  $x$  можна отримати концентрації  $C_{ix}$  компоненту в пробі [12]:

$$C_{ix} = K_i \cdot I_{ix}$$

де  $K_i$  – коефіцієнт пропорційності для  $i$ -ої компоненти.

Вибираючи  $j$ -й ізотоп в якості нормувального (реперного), отримуємо:

$$C_{ijx} = \frac{C_{ix}}{C_{jx}} = \frac{K_i}{K_j} \cdot \frac{I_{ix}}{I_{jx}} = \frac{K_{ij} \cdot I_{ix}}{I_{jx}},$$

При виконанні калібрувального аналізу еталонної суміші справедливо:

$$C_{ijэ} = \frac{C_{iэ}}{C_{jэ}} = \frac{K_{ij} \cdot I_{iэ}}{I_{jэ}}$$

$$C_{ijэ} = \frac{C_{iэ}}{C_{jэ}}$$

де  $C_{iэ}$  – відомі величини.

Звідки:

$$K_{ij} = \frac{C_{i3} \cdot I_{j3}}{I_{i3}},$$

Тоді остаточно маємо:

$$C_{ijx} = C_{ij3} \cdot \frac{I_{ix}/I_{jx}}{I_{i3}/I_{j3}}.$$

Обчислюючи послідовно співвідношення  $C_{ijx}$  для всіх  $i$  (включаючи  $i = C$ , для якої, очевидно, завжди  $C_{ijx} = 1$ ), отримуємо систему рівнянь, з яких з урахуванням умови  $\sum C_i = 1$  визначаємо компонентний склад суміші у відсотках. Визначення складу за описаною методикою робиться з допущенням, що  $K_i = \text{const}$ . В реальності це припущення наближене, і, щоб максимально знизити виникла через це похибка, необхідно по можливості підбирати склад еталонної суміші максимально близьким до досліджуваної проби.

## 1.2. Основні області застосування мас-спектрометрії

Мас-спектрометрія в даний час є одним з найбільш інформативних, чутливих і надійних аналітичних методів. Будь-яка фізична, хімічна, біологічна, токсикологічна лабораторія має в своєму розпорядженні мас-спектрометр, орієнтований на ті, чи інші специфічні дослідження. Удосконалення техніки дозволило створити прилади, які здатні досліджувати молекули з величезними масами порядку 100 000 а. о.м. і вище, що відкриває простори для вивчення таких складних біологічних молекул, як білки, а також довголанцюгові органічні полімери. Мас-спектрометрія здатна виявляти домішки на рівні 0,0001% і нижче, що актуально при аналізі біологічного матеріалу на вміст токсикантів [10].

Мас-спектрометри застосовують у фізиці, хімії, біології, геології, техніці і промисловості для вирішення наступних завдань:

- точного вимірювання мас ядер;
- вивчення ядерних реакцій і розповсюдженості ізотопів; – аналізу хімічного складу сполук і сумішей;

- вивчення кінетики хімічних реакцій;
- дослідження процесів іонізації;
- технологічного контролю в атомній, електровакуумній, металургійній, хімічній та інших галузях промисловості.

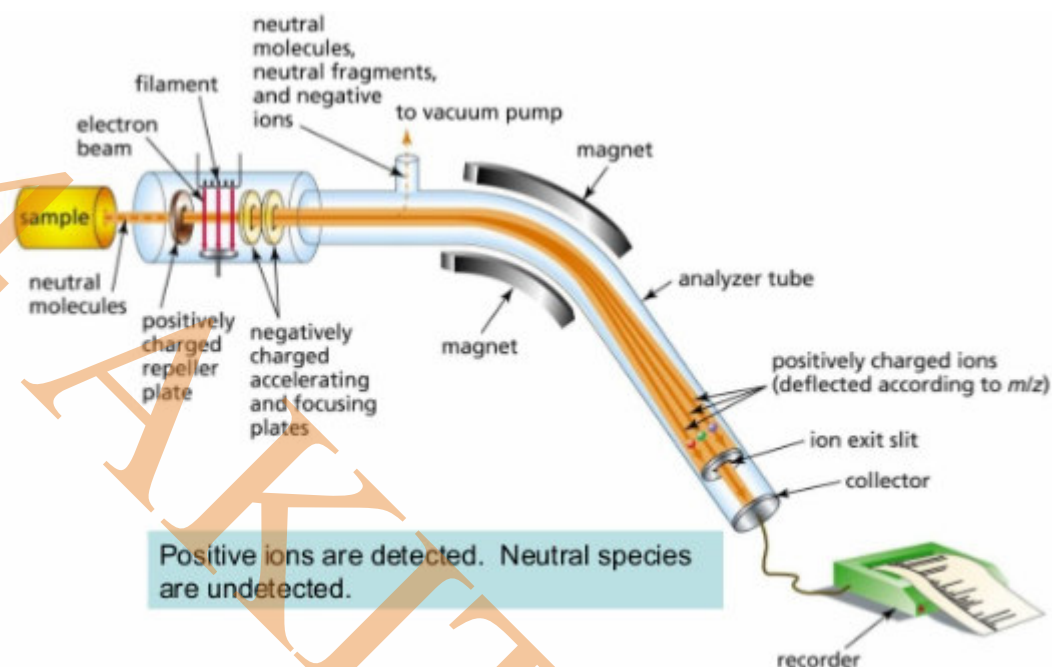


Рис. 1.3. Схематичне зображення роботи мас-спектрометра

Мабуть, найяскравішим і ефективним застосуванням спектрометрії в хімічному аналізі сумішей стала розробка методу, що об'єднує два найпотужніших аналітичних інструменти: хроматографію і мас-спектрометрію, що призвело до створення спектрометричного методу. У цьому методі зразок (досліджувана газова суміш) змішується з газом-носієм (зазвичай гелій) на вході в хроматограф. Суміш проходить через довгу капілярну хроматографічну колонку. Швидкість дифузії компонентів суміші сильно залежить від хімічної природи кожного з них, внаслідок чого відбувається поділ суміші. Утворені на виході хроматографа порції розділених компонентів суміші надходять один за іншим в мас-спектрометр. Таким чином, виходить набір мас-спектрів, кожен з яких відповідає індивідуальному компоненту суміші. Використання замість газового хроматографа рідинного дозволило вивчати не тільки газові, а й рідкі суміші.

Біохімія та медицина – для дослідження білків, пептидів та метаболітів, вивчення біохімічних процесів в організмах, аналізу клітинних компонентів,

молекулярної діагностики захворювань, виявлення токсичних речовин, таких як наркотики, токсини та препарати. Завдяки таким джерелам іонізації, як електророзпилювальна іонізація та лазерна десорбція / іонізація за допомогою матриці (MALDI), мас-спектрометрія стала незамінним інструментом у біологічних науках.

Екологія та довкілля – для моніторингу забруднень навколишнього середовища, аналізу води, повітря та ґрунтів на наявність токсичних елементів і забруднювачів.

Матеріалознавство – для аналізу складу матеріалів, таких як метали, сплави, полімери, а також для тестування нових матеріалів.

Криміналістика – для виявлення слідів наркотичних речовин, токсичних елементів, відбитків ДНК та інших біологічних доказів.

Завдяки своїм точним і надійним результатам мас-спектрометрія є важливим інструментом у проведенні наукових досліджень, у промисловості, а також у розробці нових технологій у багатьох галузях.

При аналізі газових проб використовується однопроменевий метод вимірювання, який полягає в почерговому вимірюванні інтенсивностей іонних струмів, відповідних різним ізотопів (атомам) аналізованої проби.

Однопроменевий спосіб аналізу відрізняється двома позитивними властивостями:

- однакові траєкторії для всіх реєстрованих піків;
- єдиний канал реєстрації струму іонів.

Основним недоліком однопроменевого способу аналізу є висока вимога до стабільності роботи всіх вузлів мас-спектрометру, так як вимірювання інтенсивностей окремих піків відбувається по черзі.

При проведенні газового аналізу використовують дискретну розгортку за шкалою мас, тобто після вимірювання інтенсивності чергового піку (5+10 с) відбувається перехід на центр наступного піку (1+5 с). Після стабілізації (1+2 с) показань цифрового реєстратора струму іонів проводиться підстроювання на центр піку (10 + 15 с) і вимірювання інтенсивності піку. Час стабілізації показань

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 20  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

реєстратора вибирається рівним  $t > 10RC$ , де  $R$  – опір навантаження на вході підсилювача, а  $C$  – його вхідна ємність [28].

Наприклад, реєстрація інтенсивностей одного спектру мас, що складається з десяти масових чисел, відбувається за час від 3 до 5 хвилин.

Мас-спектрометричний аналіз газу ускладнюється тим, що парціальний тиск різних компонентів газу в системі напуску постійно змінюється під час аналізу. Це відбувається, по-перше, через фракціонування молекул і атомів різної маси, що відбувається через дифузійний характер витікання газових компонентів з системи напуску в джерело іонів, і по – друге, через дифузійний механізм вирівнювання концентрацій компонентів в системі напуску, що викликані їх фракціонуванням поблизу подавача. З плином часу в об'ємі системи напуску відбувається накопичення важких молекул.

Кількісний аналіз багатокомпонентної газової суміші може тривати десятки хвилин. За цей час в системі напуску може статися відносно збагачення газової суміші важкими компонентами на десятки або сотні відсотків, що може позначитися не тільки на точності аналізу, але і на достовірності його результатів [29].

### 1.3. Приклади виконання аналізу для багатокомпонентної газової суміші

Мас-спектрометричний аналіз багатокомпонентних газів набагато складніше ізотопного. По-перше, через різницю потенціалів іонізації спостерігається залежність величини іонного струму від типу газу, що ускладнює градування приладу. По-друге, надходження і відкачування газу, викликає ускладнення конструкцій газонапускних пристроїв. По-третє, розшифровка спектру багатокомпонентних сумішей через різноманіття масових ліній для складних молекул в деяких випадках є непростим завданням [30].

Іонний струм кожного компоненту газової суміші зростає пропорційно кількості його молекул, а, отже, і величині парціального тиску. Інтенсивність лінії мас-спектра з урахуванням ефективності іонізації окремих газів є мірою

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 21  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

визначення парціальних тисків окремих компонент газової суміші. Залежно від конкретних умов при кількісному аналізі суміші газів вимірюють інтенсивності окремих, характерних осколкових іонів або суму осколкових іонів складних молекул.

Мас-спектрометричний аналіз ускладнюється тим, що парціальний тиск різних компонент газу в іонному джерелі і парціальний тиск тих же компонентів в аналізованому обсязі через фракціонуючу дію удаваної системи можуть бути різними.

Одержуваний мас-спектр багатокомпонентної суміші являє собою адитивне накладення мас-спектрів індивідуальних компонентів. Для отримання точних вимірювань визначення кількісного складу суміші по її мас-спектру попередньо повинно бути проведене калібрування приладу по кожному з можливих компонентів суміші. При калібруванні, по-перше, знімається мас-спектр індивідуальної сполуки; для цієї мети індивідуальну сполуку вводять в систему напуску мас-спектрометра і реєструють іонні струми в діапазоні масових чисел, вимірюючи висоти піків, що відповідають кожному зареєстрованому масовому числу, і приводять всі величини до однієї шкали вимірювань.

Висоту піків з масовим числом, яке відповідає молекулярній масі аналізованої сполуки – пік молекулярного іона, який приймають за 100%. Висоти піків інших масових чисел виражають у відсотках від молекулярного.

Друге завдання при калібруванні мас-спектрометра полягає у встановленні залежності між інтенсивністю іонного струму і парціальним тиском компонентів в напускній системі. Співвідношення тиску газу в балоні напуску і розміру діафрагми повинно забезпечити лінійну залежність інтенсивності піків в спектрі від тиску.

## 2. БУДОВА ТА ПРИНЦИП РОБОТИ МАС-СПЕКТРОМЕТРУ МІ – 1201

### 2.1. Будова та робота складових частин мас-спектрометру

Конструктивно мас-спектрометр МІ – 1201 виконаний у вигляді окремих стійок, в яких змонтовані вузли і блоки. До складу мас-спектрометра входять:

- стійка аналітичної частини;
- стійка індикації;
- стійка формування;
- блок програмної реєстрації БПР – 1;
- джерело іонів газовий.



*Рис. 2.1. Магнітний мас-спектрометр МІ – 1201*

Магнітний мас-спектрометр МІ – 1201 є високоточним і потужним аналітичним пристроєм, призначеним для визначення ізотопного складу речовин та аналізу складних сумішей. Завдяки своїй винятковій чутливості, точності та надійності, цей прилад знайшов широке застосування в таких галузях науки та техніки, як геологія, хімія, ядерна фізика, матеріалознавство, а також в екологічних та медичних дослідженнях. Його здатність проводити детальний аналіз навіть у складних умовах робить його важливим інструментом для сучасної наукової діяльності.

Основною характеристикою магнітного мас-спектрометра МІ – 1201 є його магнітний аналізатор, який забезпечує ефективне розділення іонів за співвідношенням маси до заряду ( $m / z$ ). Принцип роботи цього аналізатора базується на законі руху заряджених частинок у магнітному полі, що дозволяє досягати високої точності при аналізі ізотопних компонентів. Іони, що утворюються в джерелі іонів, прискорюються електричним полем і спрямовуються в магнітне поле, де їх траєкторія змінюється в залежності від їх маси та заряду. Важливим аспектом є висока точність і стабільність магнітного поля, що забезпечує необхідну роздільну здатність для аналізу ізотопних складових навіть у складних зразках з низькими концентраціями аналізованих компонентів [40].

Однією з основних переваг МІ – 1201 є метод іонізації. Для іонізації в МІ – 1201 застосовується метод термоіонної іонізації, що дозволяє ефективно утворювати іони навіть з тих речовин, які мають високі температури плавлення або кипіння. Цей метод забезпечує високу стабільність та точність сигналів, а також мінімізує утворення побічних продуктів, що може ускладнювати подальший аналіз. Іонізація термоіонним методом дозволяє значно підвищити ефективність і точність вимірювань у випадках, коли інші методи іонізації не дають бажаного результату.

Ще однією важливою характеристикою МІ – 1201 є детектор, який є надзвичайно чутливим і здатним фіксувати навіть найменші потоки іонів. Особливість конструкції детектора полягає в здатності знижувати шумові сигнали, що є критичним при роботі з низькими концентраціями аналітів. Це дозволяє досягти високої точності навіть при роботі з дуже малими кількостями аналізованих речовин. Система обробки сигналів спектрометра перетворює отримані дані в мас-спектр, який є відображенням складу зразка і дозволяє точно визначити кількість та види молекул у суміші.

Проаналізуємо більш детально складові досліджуваного приладу.

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 24  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

Стійка аналітичної частини. У стійці аналітичної частини в умовах високого вакууму здійснюється створення, формування і поділ на компоненти іонного пучка, що утворюється з молекул (атомів) досліджуваної речовини.

Аналітична частина виконана у вигляді окремої стійки і складається з вакуумної системи з нагрівачами, електромагнітом мас-аналізатора, фокусуючого магніту, блоку живлення електромагнітного клапана, системи гідрокомутації, блоку живлення антидинатронного електрода, блоку радіаторів, двопроменевого електрометра, ферорезонансних стабілізаторів, блоку живлення електромагніту і напускного пристрою [37].

Система гідравлічної комутації призначена для охолодження дифузійних насосів проточною водою, охолодження сорбційної пастки, блоку радіаторів, електрометра і для стабілізації температури датчика індикатора масових чисел, встановленого в міжполюсному зазорі електромагніту.

Камера аналізатора являє собою сплюснену посередині трубу, вигнуту під кутом  $90^\circ$ , радіусом 200 мм і забезпечену фланцями.

Електромагніт призначений для створення однорідного диспергуючого магнітного поля в робочій частині камери аналізатора. Електромагніт складається з С-подібного якоря, сердечників, на яких розміщені безкаркасні котушки.

Високовакуумна пастка призначена для зниження тиску в відкачуваному об'ємі і запобігання попадання в нього парів робочої рідини насоса.

Сорбційна пастка призначена для зменшення зворотного паромасляного потоку з форвакуумного насоса у вакуумну систему.

Магнітно-іонізаційний датчик призначений для вимірювання тиску в високовакуумній частині ( $p < 0,1$  Па) вакуумної системи мас-спектрометра. Дія датчика заснована на використанні явища самостійного газового розряду в магнітному полі.

Фокусуючий електромагніт призначений для фокусування іонізуючого електронного променя в газовому джерелі іонів.

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 25  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

Сорбційний насос призначений для підтримки необхідного розрідження в форбалоні при нормальній роботі мас-спектрометра, якщо механічний насос відключений.

Джерела іонів. У комплект мас-спектрометра МІ – 1201 входять 2 типи джерел:

1. Джерело іонів газовий для ізотопного аналізу газів, призначений для іонізації молекул і створення спрямованого пучка іонів аналізованого газу.
2. Джерело іонів трьохполосне призначене для ізотопного аналізу твердих речовин. Для іоноутворення в ньому використовується явище поверхневої іонізації.

При іонізації електронного удару, випарований зразок пропускається через пучок електронів [38]. Промінь високої енергії (зазвичай 70 eV) знімає електрони з молекул зразка, залишаючи позитивно заряджений радикальний вид. Молекулярний іон, як правило, нестабільний і піддається розкладанню або перестановці з утворенням фрагментарних іонів. Через це вплив електронів класифікується як «жорстка» техніка іонізації. Що стосується металовмісних сполук, то фрагменти в EI майже завжди будуть містити атом металу (тобто  $[ML_n]^+$  фрагменти до  $[ML_{n-1}] + L^\bullet$ , а не  $ML_{n-1}^\bullet + L^+$ ). Одне з головних обмежень EI полягає в тому, що зразок повинен бути летючим і термічно стабільним.

При хімічній іонізації зразок вводиться в камеру, заповнену надлишком реагентного газу (наприклад, метану). Газ реагенту іонізується електронами, утворюючи плазму з такими видами, як  $CH_5^+$ , які реагують зі зразком, утворюючи псевдомолекулярний іон  $[M+H]^+$ . Оскільки CI не передбачає радикальних реакцій, фрагментація зразка, як правило, набагато нижча, ніж у EI. CI також може експлуатуватися в негативному режимі (для генерації аніонів) за допомогою різних реагентних газів. Наприклад, суміш  $CH_4$  і  $NO_2$  буде генерувати гідроксидні іони, які можуть абстрагувати протони з отриманням  $[M-H]^-$  – виду. Пов'язана методика, хімічна іонізація атмосферного тиску (APCI) подає зразок у вигляді нейтрального розпилення, який потім іонізується коронним розрядом,

виробляючи іони аналогічним чином, як описано вище. APCІ особливо підходить для низькомолекулярних неполярних видів, які не можуть бути легко проаналізовані іншими поширеними методами, такими як ESI.

Польова іонізація та десорбція – це дві тісно пов’язані методи, які використовують квантове тунелювання електронів для генерації іонів. Як правило, високо позитивний потенціал прикладається до електрода з гострою точкою, в результаті чого на кінчику з’являється високий градієнт потенціалу. Коли зразок досягає цього поля, відбувається електронне тунелювання, щоб генерувати катіон, який відштовхується в аналізатор маси. Польова іонізація використовує газоподібні зразки, тоді як при польовій десорбції зразок адсорбується безпосередньо на електроді. Обидва ці методи м’які, в результаті чого іони низької енергії, які не легко фрагментувати.

У ESI сильно заряджений аерозоль утворюється із зразка в розчині. Оскільки краплі стискаються через випаровування, щільність заряду збільшується до тих пір, поки не відбудеться кулобичний вибух, утворюючи дочірні краплі, які повторюють процес, поки не утворюються індивідуалізовані іони зразка. Одним з обмежень є вимога, щоб зразок був розчинним. ESI найкраще застосовувати до заряджених, полярних або основних сполук.

Лазерна десорбційна іонізація генерує іони шляхом абляції з поверхні за допомогою імпульсного лазера. Ця методика значно вдосконалюється додаванням матриці, спільно кристалізованої зі зразком. При опроміненні зразка утворюється шлейф десорбованих молекул. Вважається, що іонізація відбувається в цьому шлейфі внаслідок різноманітних хімічних і фізичних взаємодій між зразком і матрицею [39].

Однією з головних переваг MALDI є те, що він виробляє однозаряджені іони майже виключно і може використовуватися для випаровування надзвичайно високомолекулярних видів, таких як полімери та білки. Пов’язана методика, десорбційна іонізація на кремнію (DIOS) також використовує лазерну десорбцію, але зразок іммобілізується на поверхні пористого кремнію без матриці. Це

дозволяє вивчати низькомолекулярні сполуки, які можуть бути затемнені піками матриці в звичайних MALDI.

Мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою (ICP-MS). Для іонізації зразків використовується плазмовий факел, що генерується електромагнітною індукцією. Оскільки ефективна температура плазми становить близько 10000 °С, зразки розщеплюються на іони їх складових елементів. Таким чином, втрачається вся хімічна інформація, і методика найкраще підходить для елементного аналізу. ICP-MS зазвичай використовується для аналізу мікроелементів.

Швидке бомбардування атомів (FAB) та мас-спектрометрія вторинних іонів (SIMS). Обидва ці методи передбачають розпилення зразка для генерації індивідуалізованих іонів; FAB використовує потік атомів інертного газу (аргон або ксенон), тоді як SIMS використовує іони, такі як Cs<sup>+</sup>. Іонізація відбувається шляхом перенесення заряду між іонами і зразком або протонуванням з матеріалу матриці. Можуть бути проаналізовані як тверді, так і рідкі зразки. Унікальним аспектом цих методів аналізу твердих тіл є здатність робити профілювання глибини через руйнівний характер техніки іонізації.

Вибір техніки іонізації. Залежно від інформації, бажаної з аналізу мас-спектрометрії, можуть бути бажані різні методи іонізації. Наприклад, метод жорсткої іонізації, такий як вплив електронів, може бути використаний для складної молекули з метою визначення складових частин шляхом фрагментації. З іншого боку, для випаровування високомолекулярного зразка полімеру або білка може знадобитися метод іонізації, такий як MALDI. Часто зразки можуть бути легко проаналізовані за допомогою декількох методів іонізації, і вибір спрощується до вибору найбільш зручного методу. Наприклад, електророзпилювальна іонізація може бути легко з'єднана з системами рідинної хроматографії, оскільки не потрібна додаткова підготовка зразків.

Система напуску мас-спектрометра МІ – 1201 (рис. 2.2) призначена для дозованого напуску газів в пристрій газоаналізатора, а також для підтримки заданого тиску в пристроях. Складається з одного дифузного подавача типу СНУ –

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 28  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

1. Регулювання швидкості напуску газу проводиться за рахунок переміщення конусної голки в циліндричному отворі корпусу [41].

Стійка формування призначена для живлення джерела іонів напругами, регулювання напруженості магнітного поля аналізатора вручну або за заданою програмою.

Стійка індикації призначена для вимірювання іонних струмів, вимірювання високого вакууму і індикації форвакуума і масового числа, аналізованих компонентів, сигналізації про роботу вузлів мас-спектрометра.

Підсилювач постійного струму призначений для посилення іонних струмів в мас-спектрометрі.

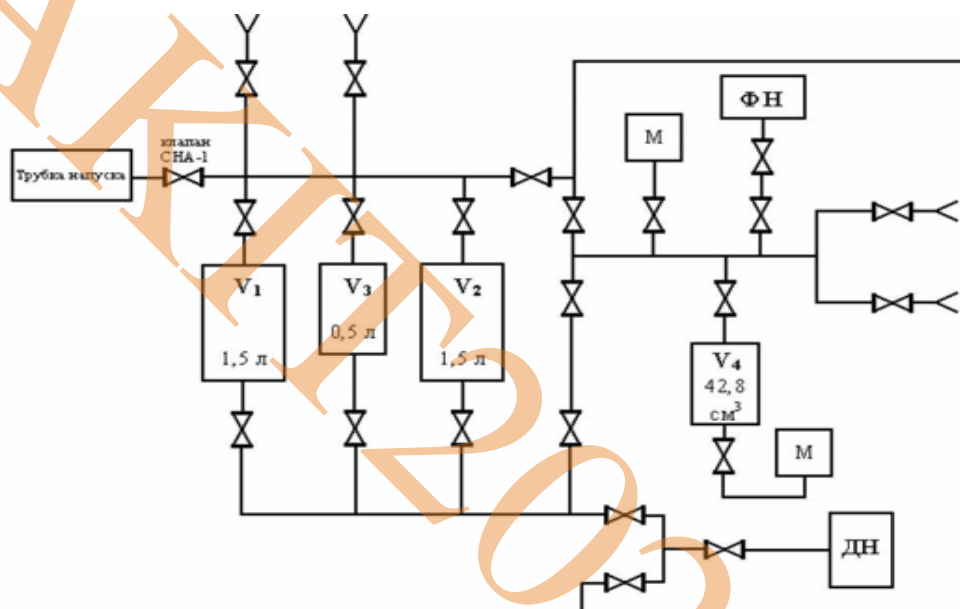


Рис. 2.2. Схема системи напуску мас-спектрометра MI – 1201

М-манометр; ДН-дифузійний насос; ФН-форвакуумний насос; V1, V2, V3 – об'єми балонів напуску; V4-обсяг мітки.

Всі прилади оснащені автоматизованою системою управління процесом аналізу та збору даних. Оцифровка сигналів на виході каналу реєстрації інтенсивності піків відбувається за допомогою АЦП з двома діапазонами реєстрації, перемикання з одного на інший так само відбувається автоматично.

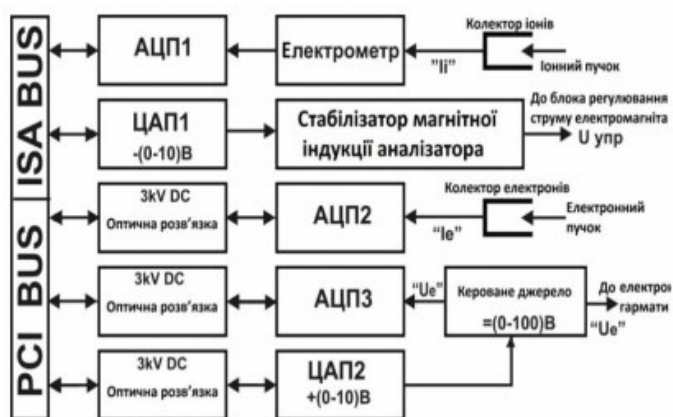


Рис. 2.3. Блок-схема системи реєстрації

Принцип дії мас-спектрометра заснований на просторовому поділі різних за масою попередньо іонізованих молекул. Поділ відбувається в магнітному полі при наявності високого вакууму в тракті іонної сепарації.

Мета методу мас-спектрометрії полягає у визначенні відносного вмісту в аналізованій суміші, що складається з компонентів різних за масою. Це визначення зводиться до наступних етапів:

- перетворення нейтральних молекул досліджуваної речовини в позитивні іони;
- створення і формування іонного пучка в електростатичному полі;
- просторове розділення іонів в магнітному полі;
- вимірювання інтенсивності струму іонів кожного компонента.

Молекули досліджуваної речовини піддаються іонізації в джерелі іонів. Залежно від агрегатного стану речовини і обраного типу змінного джерела іонів іонізація проводиться або електронним ударом (газовий аналіз), або методом термоіонної емісії.

Утворені позитивно заряджені іони отримують прискорення в електричному полі і фокусуються у вузький пучок, фокусуються та прискорюються електродами.

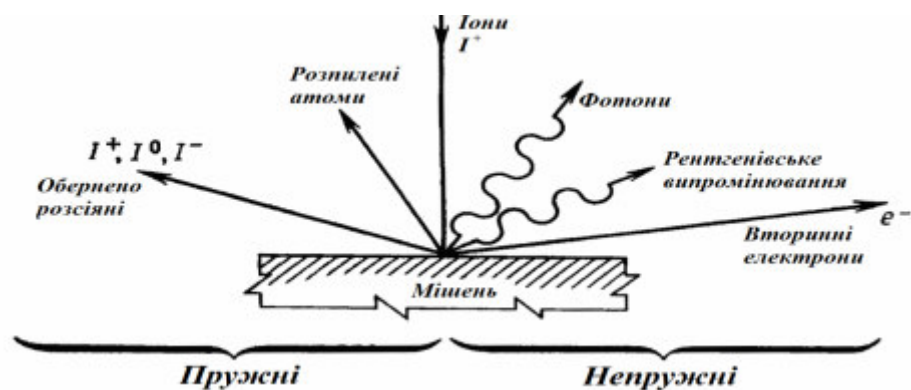


Рис. 2.4. Схематичне представлення взаємодії прискорених іонів з мішенню

Моноенергетичний іонний промінь потрапляє в однорідне поперечне секторне магнітне поле, в якому іонний пучок розшаровується на цілий ряд променів, в кожному з яких є іони тільки з одним значенням відношення маси іона на його заряд ( $m / e$ ). Магнітне поле, створюване електромагнітом, крім поділу іонних пучків, створює фокусування кожної складової іонного пучка у напрямку.

На якість фокусування іонного пучка в магнітному мас-аналізаторі істотний вплив має розсіяне магнітне поле, яке виникає з близько розташованих полюсних наконечників магніту. Цей вплив враховано при конструюванні магніту аналізатора. Пройшовши камеру аналізатора, іонний промінь через щілину в приймачі іонів потрапляє на колектор або вторинний електронний підсилювач (ВЕР), створюючи електричний струм в його ланцюзі. Положення вихідної щілини джерела іонів і вхідної щілини приймача іонів фіксовані, тому розгортку спектра мас можна здійснювати зміною напруги або напруженості магнітного поля.

Тоді на обрану траєкторію можна виводити іони з різними значеннями  $m / e$  і електрично вимірювати інтенсивність іонних пучків окремо. Величина іонного струму компонентів з різними масами є мірою вмісту даного компонента (ізоотопу) в аналізованій суміші [42].

Мас-спектрометр вимагає обов'язкового прогріву вакуумної системи мас-спектрометра протягом 0,5–1 години. Прогрів необхідний для досягнення розрахункових параметрів мас-спектрометра (вакуум, роздільна здатність, мінімум «фону» і ін.).

Здійснюючи безперервну розгортку, можна послідовно реєструвати за допомогою самописного приладу або за допомогою блоку програмної реєстрації (БПР – 1), керованого персональним комп'ютером (ПК), спектри мас аналізованих речовин. За отриманими спектрами мас можна визначити вміст окремих компонентів. Аналіз, що виконується з урахуванням всіх факторів, дозволяє довести випадкову похибку аналізу до величини порядку 0,03–0,05%. Мас-спектрометр дозволяє аналізувати елементи та хімічні сполуки у вигляді газу, пари та твердого тіла.

## 2.2. Призначення мас-спектрометра МІ – 1201

Мас-спектрометр МІ – 1201 призначений для дискретного аналізу ізотопного складу газів і твердих речовин. Широкі межі діапазону вимірювань по масових числах, висока дозвільна здатність дозволяють виробляти ізотопний аналіз однопроменевим методом більшості елементів періодичної системи, а двопроменевим методом – тих елементів, відносна різниця мас ізотопів яких становить 0,36–2%.

Для аналізу газоподібного зразка в мас-спектрометрі використовується газове джерело іонів з електронним бомбардуванням атомів і молекул.

Для аналізу твердих речовин застосовується трьохполоскове джерело іонів, де зразок наноситься на вольфрамову або танталову стрічку, і під дією високої температури відбувається поверхнева іонізація. Для елементів, що мають низьку температуру випаровування і високий іонізаційний потенціал, процес випаровування і іонізації розділений, зразок випаровується з однієї стрічки при порівняно низькій температурі (300–700 °С), а іонізується на сусідній стрічці, нагрітій набагато сильніше (1600–2200 °С).

МІ – 1201 має вбудовану можливість тонкої налаштування параметрів роботи, що дає змогу оптимізувати процес аналізу для різних типів зразків. Оператор може змінювати напругу на електродах, інтенсивність магнітного поля та інші параметри, що дозволяє адаптувати пристрій для аналізу зразків різного складу і фізико-хімічних властивостей. Це дає можливість підвищити точність

аналізу та покращити повторюваність результатів, що важливо для серійних аналізів і тривалих досліджень [43].

Магнітний мас-спектрометр МІ – 1201 також має можливість працювати з великими обсягами даних, що є важливим аспектом для сучасних аналітичних задач. Завдяки високій швидкості зчитування сигналів та ефективній системі збереження інформації, МІ – 1201 є оптимальним вибором для проведення тривалих серійних аналізів, що потребують обробки значних обсягів зразків з високою швидкістю. Система збереження даних дає змогу швидко передавати та обробляти великі обсяги інформації, що є необхідним для сучасних досліджень у багатьох галузях науки.

МІ – 1201 є незамінним інструментом для високоточних наукових досліджень. Зокрема, він широко застосовується для визначення ізотопного складу у геології та екології, де важливим є точний аналіз складу елементів у різних матеріалах, таких як руди, води та ґрунти. У матеріалознавстві цей прилад використовується для аналізу металів, сплавів і синтетичних матеріалів, де потрібен детальний аналіз складу для визначення їх фізико-хімічних властивостей. У хімії та біології МІ – 1201 застосовується для вивчення органічних сполук, фармацевтичних препаратів, а також для аналізу біологічних зразків, таких як тканини або кров.

Завдяки високій надійності, універсальності та можливості обробки великих обсягів даних, магнітний мас-спектрометр МІ – 1201 є важливим інструментом для вирішення складних аналітичних завдань, що потребують високої точності, повторюваності результатів і ефективності в обробці інформації. Ці властивості роблять його незамінним в ряді наукових і прикладних досліджень, де важливо отримати точні, швидкі та повторювані результати, що відповідають високим стандартам наукових вимог.

### **2.3. Модернізація системи керування магнітного мас- спектрометру МІ – 1201**

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 33  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

Магнітний мас-спектрометр МІ – 1201 широко використовується в наукових дослідженнях завдяки своїй високій точності та можливості проводити детальний ізотопний аналіз речовин. Проте багато його функціональних блоків застаріли, що знижує ефективність роботи приладу і потребує модернізації для відповідності сучасним вимогам [34].

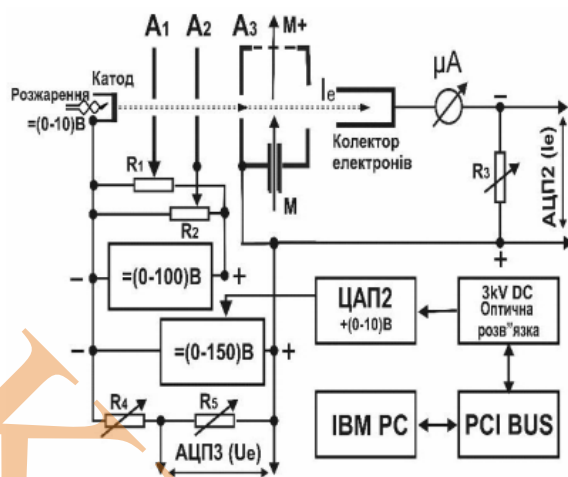


Рис. 2.5. Блок-схема керування електронною гарматою

Аналіз існуючої системи автоматизації мас-спектрометра виявив низку недоліків:

- Використання застарілої елементної бази, що збільшує час виходу системи на стабільний режим роботи.
- Низька роздільна здатність аналогово-цифрових (АЦП) та цифро-аналогових (ЦАП) перетворювачів, що знижує точність вимірювань.
- Відсутність належного захисту входних кіл від перенапруг, що негативно впливає на надійність приладу.
- Громіздкість блоків живлення, яка ускладнює інтеграцію системи.

Рішення, реалізовані в новій системі. Проаналізувавши літературу та досвід існуючих мас-спектрометричних систем, стало очевидно, що для подальшої модернізації магнітного мас-спектрометра МІ – 1201 важливо розробити новий модуль керування, який дозволить покращити точність, надійність і зручність використання приладу.

Зокрема, існуючі системи мають певні обмеження в частині автоматизації процесів калібрування та аналізу, що знижує ефективність роботи в умовах великих обсягів даних і складних зразків. Розробка модуля керування дозволить:

- Оптимізувати процес калібрування: Новий модуль може забезпечити автоматичне калібрування приладу, що дозволить підвищити точність вимірювань і мінімізувати похибки, зумовлені людським фактором.
- Покращити інтеграцію з іншими системами: Модуль керування зможе забезпечити більш ефективну взаємодію спектрометра з іншими науковими інструментами та програмними платформами через стандартні інтерфейси, такі як CAN-шина або Ethernet. Це дозволить здійснювати моніторинг в реальному часі та віддалене керування, що є особливо важливим для сучасних лабораторій [35].
- Збільшити швидкість і точність аналізу: Автоматизація процесів збору та обробки даних дозволить значно прискорити аналіз зразків, особливо в умовах великих обсягів даних, що є критично важливим для наукових досліджень і промислових застосувань.
- Розширити можливості налаштування: Модуль керування дасть змогу точно налаштовувати параметри спектрометра (магнітне поле, напругу іонізації, чутливість детекторів тощо) для роботи з різними типами зразків, що підвищить гнучкість і універсальність пристрою.

Таким чином, розробка та впровадження модуля керування є необхідним кроком для вдосконалення функціональності магнітного мас-спектрометра МІ – 1201 і відповідає сучасним вимогам до аналітичних приладів у наукових дослідженнях та промислових застосуваннях.

Нова система автоматизації була побудована на модульному принципі із застосуванням сучасних мікроконтролерів серії AT90CAN64, що забезпечують високу продуктивність і енергоефективність. Основні особливості нової системи:

- Застосування CAN-шини для організації зв'язку між модулями, що підвищує гнучкість системи.

- Використання 16-розрядних ЦАП (DAC8532) та 24-розрядних АЦП (AD7705), що дозволило значно підвищити точність вимірювань.
- Впровадження промислових CAN-трансмітерів ADM3054 із захистом від різниці потенціалів до 5 кВ.
- Інтеграція системи автоматичної калібрування та діагностики, яка виявляє несправності в роботі модулів.
- Функціональні модулі нової системи.

Розроблена система складається з п'яти модулів:

- Модуль індикації: здійснює моніторинг стану системи через LCD-екран та дозволяє керувати параметрами без використання комп'ютера.
- Модуль живлення: забезпечує стабільне живлення електронної гармати за допомогою високоточних ЦАП.
- Модуль розгортки: регулює магнітне поле аналізатора та виконує точні вимірювання іонного струму.
- Цифровий термометр: контролює температуру джерела молекул із високою точністю.

Експериментальні результати. Після модернізації системи автоматизації було отримано мас-спектри амінокислоти триптофану. Новий підхід дозволив досягти значного покращення стабільності іонного пучка та точності результатів, що підтверджує ефективність реалізованих змін.

Система управління і контролю – для управління і контролю роботи систем мас-спектрометра MI1201AT використовується персональний комп'ютер сумісний з IBM PC / AT. Модульні програми і меню забезпечують користувачеві дружній інтерфейс для доступу до всіх систем управління мас-спектрометром і обробки результатів вимірювань. Користувач має можливість легко налаштовувати програми на проведення вимірювань за індивідуально розробленими алгоритмами.

Комп'ютер реалізує наступні функції [36]:

- управління позицією барабана;
- управління потенціалами лінз джерела іонів;

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 36  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

- незалежне управління струмами іонізатора і випарника;
- включення і виключення прискорюючого потенціалу;
- включення і виключення іонного променя;
- включення, виключення і установку високовольтного потенціалу вторинного електронного помножувача
- регулювання індукції в зазорі магнітного аналізатора
- вибір каналу, установку параметрів і діапазону реєстрації іонних струмів

Ручне управління забезпечує:

- регулювання індукції в зазорі магнітного аналізатора;
- ступінчасте регулювання прискорюючого потенціалу;
- управління потенціалами лінз джерела іонів;
- управління потенціалами лінз дефлектора;
- управління потенціалами пластин відхиляючої системи вторинного електронного помножувача;
- управління позицією барабана;
- переміщення колекторів приймача іонів;
- включення насосів-прогрів вузлів аналітичної частини.

Програмне забезпечення являє собою пакет програм, що складається з:

- інтегрованої юстировочної середовища;
- програми одноколекторних вимірювань;
- програми многоколекторних вимірювань;
- програми тестування систем мас-спектрометра.

Розроблена система суттєво відрізняється від попередньої, оскільки вона не зв'язана з конкретним комп'ютером (ЕОМ), який є головним керуючим елементом, а є мультиконтролерною (багатопроекторною) модульною системою. Кожен функціональний модуль системи є закінченим приладом на базі мікроконтролера, що контролює роботу певних аналогових кіл та підключений до єдиної цифрової мережі. Подібні рішення часто застосовуються у сучасній електроніці. У системах такого типу комп'ютер під'єднується виключно за допомогою єдиного інтерфейсу USB і працює тільки з цифровими сигналами, які

попередньо вже оброблені відповідними функціональними модулями. Цифрова мережа працює за протоколом Controller Area Network (CAN). CAN (або локальна мережа контролерів, він же CAN-Bus і Інтерфейс CAN) – це стандарт, призначений для організації високонадійних та недорогих каналів зв'язку у розподілених системах керування.

Особливості інтерфейсу CAN: Використання послідовного зв'язку між пристроями; Підтримка багатьох ведучих пристроїв; Компактність.

- Використання дводрової витой пари у якості шини даних.
- Швидкість трансляції 1 Мбіт/с на довжині до 40 м.

Система складається з п'яти автономних модулів. Загальний вид системи приведений на рис. 2.6.

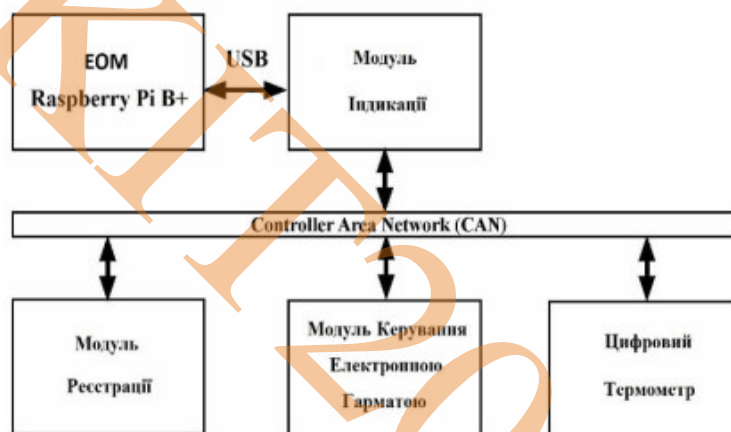


Рис. 2.6. Загальна блок-схема системи реєстрації

Особливості системи:

Усі модулі системи, крім комп'ютера (RaspBerryPi), під'єднані у шину CAN та працюють на швидкості передачі даних 500 кбіт/сек.

Модуль індикації виступає головним керуючим пристроєм системи та має найвищий пріоритет у CAN мережі.

Усі модулі оснащені спеціальними промисловими CAN-трансмітерами ADM3054 фірми Analog Devices ADM3054, які мають оптичну розв'язку з максимально допустимою різницею потенціалів 5кВ.

Головним керуючим елементом кожної системи є 8-розрядний

мікроконтролер RISC архітектури AT90CAN64 фірми ATMEL з високою продуктивністю та низькою потужністю споживання.

Кожен модуль системи при вмиканні проводить алгоритм діагностики та калібрування відповідних аналогових та цифрових кіл та, за необхідності, вказує на виявлені порушення у їх роботі.

Зупинимось детальніше на кожному модулі системи. Модуль індикації (рис. 2.7) слугує узгодженням між мережею CAN та USB / RS232 інтерфейсами і здійснює контроль усієї системи загалом.



Рис. 2.7. Блок-схема модуля індикації

Цей модуль оснащений рідкокристалічним монохромним екраном з вбудованим знакогенератором фірми WINSTAR. На індикаторі відображаються основні параметри системи (значення напруг, струмів, температури, стани всіх модулів, тощо), загальним об'ємом у 160 символів. Наявність клавіатури та двох N-кодерів дає можливість змінювати параметри інших модулів не використовуючи комп'ютер, наприклад, змінювати значення напруг джерел живлення електронної гармати. Модуль живлення та керування електронною гарматою (рис. 2.8) має три високостабільні джерела напруги з малим внутрішнім опором та діапазоном вихідних напруг 0–150 В для живлення електродів гармати, керовані прецизійними 16 – розрядними цифро-аналоговими перетворювачами (ЦАП) фірми Texas Instruments DAC8532IDGK, та одне кероване джерело струму з максимальним вихідним струмом 3,5А для живлення нитки розжарення катода [31].

Модуль здійснює контроль усіх напруг та струмів, у тому числі електронного струму емісії, за допомогою прецизійних сігма-дельта аналогово-цифрових перетворювачів фірми Analog Devices AD7705 та AD7793. Аналогові кола виконані з використанням термостабільних операційних підсилювачів фірми Maxim Dallas MAX44252 з мікродрейфом ( $19 \text{ нВ} / ^\circ\text{C}$ ), і, як наслідок, відпадає необхідність використовувати в конструкції модулю спеціальні термостати.

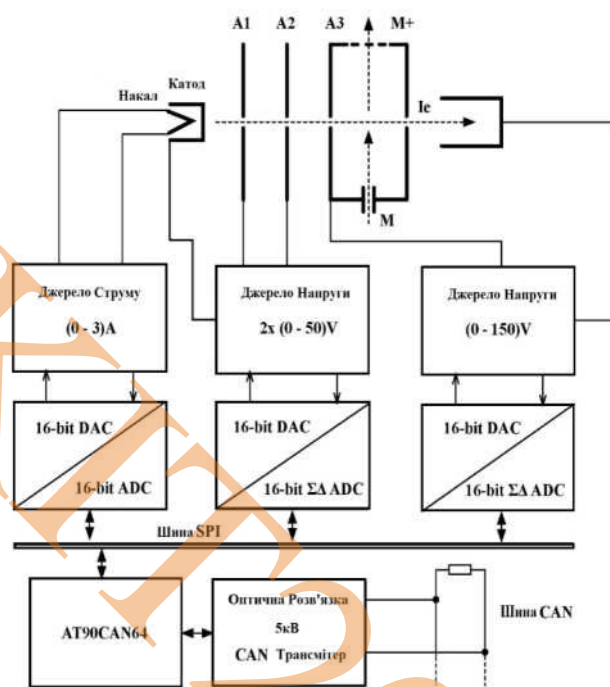


Рис. 2.8. Блок-схема модуля живлення та керування електронною гарматою

Модуль реєстрації та розгортки (рис. 2.9) має 24-розрядний сігма-дельта аналогово-цифровий перетворювач фірми Texas Instruments ADS1222 з цифровим фільтром для вимірювання значення іонного струму, попередньо підсиленого стандартним електрометричним підсилювачем фірми ВАТ «Селмі», та аналогове джерело струму живлення електромагніта аналізатора з максимальним струмом на виході 10А, обладнане термозахистом та захистом від короткого замикання. Розгортка магнітного поля реалізована на 18-розрядному ультралінійному цифроаналоговому перетворювачі. Для збереження калібрувальних коефіцієнтів використано вбудовану в мікроконтролер енергонезалежну пам'ять [32].

Пучок молекул у джерелі іонів мас-спектрометра формується ефузійним методом, тому важливим є точно вимірювати температуру речовини і

підтримувати її сталість.

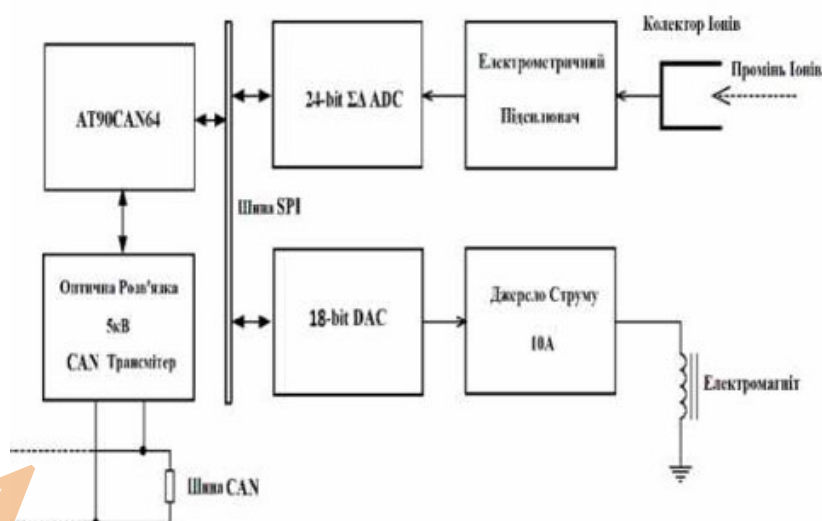


Рис. 2.9. Блок-схема модуля живлення та керування електронною гарматою

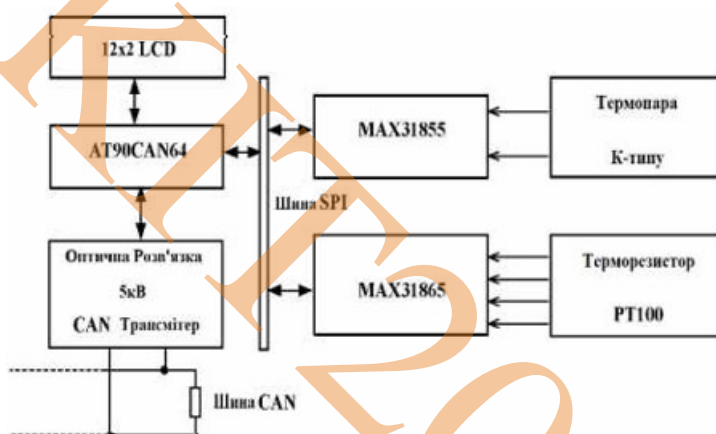


Рис. 2.10. Блок-схема цифрового термометра

На рис. 2.9 зображено блок-схему цифрового термометра, який дозволяє вимірювати температуру за допомогою термопари, використовуючи перетворювач MAX 31855 з точністю перетворення вхідного сигналу  $+0,25^{\circ}\text{C}$  у діапазоні від  $+1800^{\circ}\text{C}$  до  $-270^{\circ}\text{C}$  та абсолютною похибкою  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ . Для температурного діапазону від  $-200^{\circ}\text{C}$  до  $+700^{\circ}\text{C}$  використовувалася термопара К- типу та позистор типу Pt100 з 15 – розрядним перетворювачем MAX31865 з максимальною точністю перетворення  $0.03125^{\circ}\text{C}$ . Точність вимірювання температури, враховуючи усі джерела похибок, складала  $0,5^{\circ}\text{C}$  (тобто  $0,05\%$  від максимального значення).

За результатами проведеної автоматизації проведемо аналіз трикомпонентної газової суміші на досліджуваному мас-спектрометрі.

Результати аналізу трикомпонентної газової суміші на мас-спектрометрі Мі – 1201 наведені на рис. 2.11, де також наведені рівняння, що апроксимують експериментальні дані, а на рис. 2.12, 2.13 і 2.14 наведені відхилення даних від апроксимуючої функції.

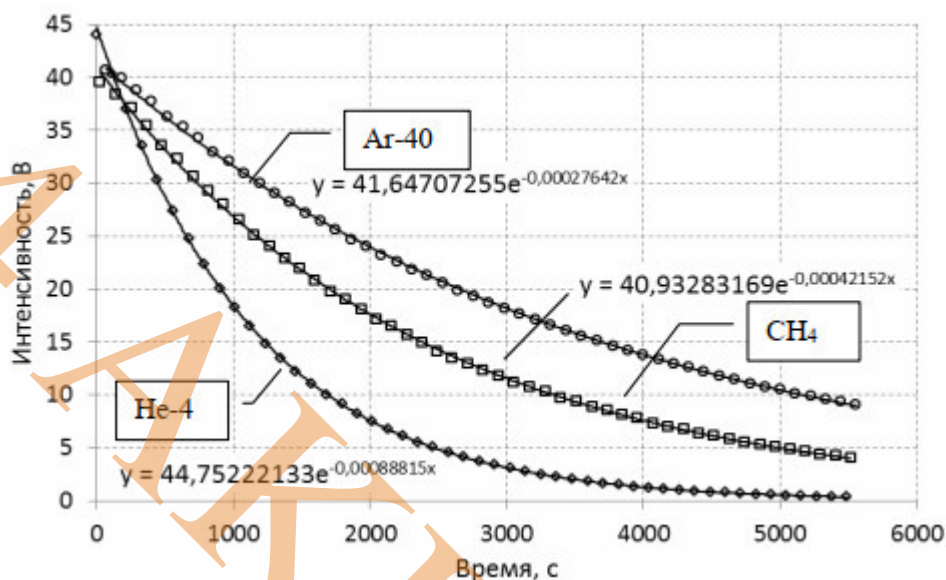


Рис. 2.11. Інтенсивність струму іонів  $\text{He}^+$ ,  $\text{CH}_4^+$ ,  $\text{Ar}^+$  в часі і апроксимуючі їх функції

Початковий тиск газової суміші в системі напуску 108 Па (0,8 мм. рт. ст.). Обсяг системи напуску  $70 \text{ см}^3$ . В ході аналізу виконано вимірювання 50 спектрів на трьох масових числах 4 (He – 4), 16 ( $\text{CH}_4$ ) і 40 (Ar – 40).

З рис. 2.12, 2.13 і 2.14 видно, що перші кілька вимірювань інтенсивності струму іонів виконуються в умовах поступово встановлюється рівноваги в процесах надходження молекул в джерело іонів через дифузний подавач (процес строго експоненціальний в обраній геометрії і величини тиску суміші в системі подачі), накопичення молекул в камері аналізатора і швидкості їх відкачки.

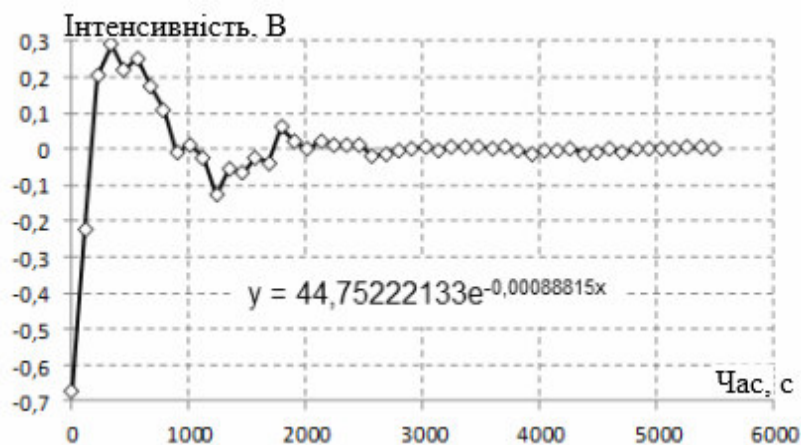


Рис. 2.12. Відхилення інтенсивності струму іонів  $\text{He} - 4$  від апроксимуючої функції

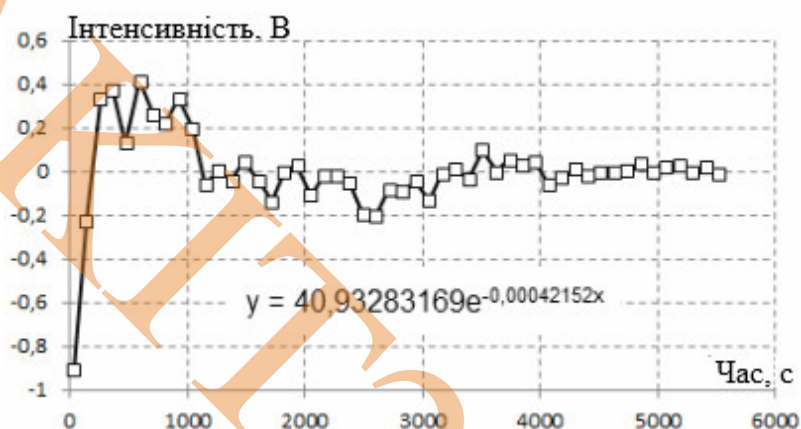


Рис. 2.13. Відхилення інтенсивності струму іонів  $\text{CH}_4$  від апроксимуючої функції

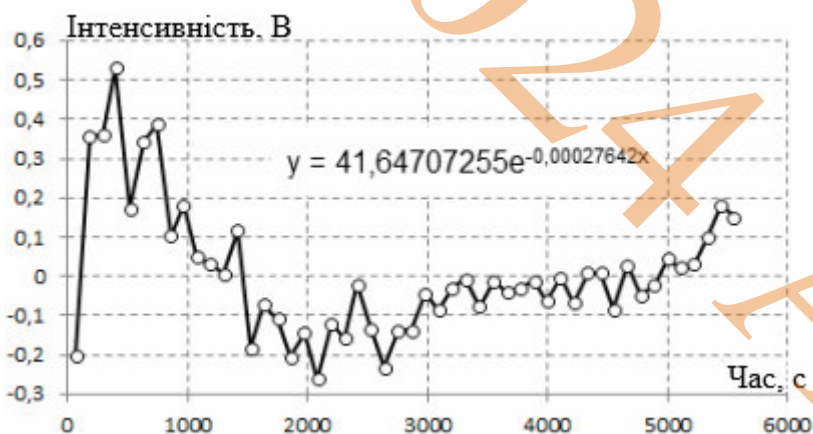


Рис. 2.14. Відхилення інтенсивності струму іонів  $\text{Ar}$  від апроксимуючої функції

Для виключення негативних процесів, що впливають на якість апроксимації даних, була виконана обробка результатів вимірювань за вирахуванням перших 10

спектрів (приблизно перші 1000 секунд вимірювань). На рис. 2.15, 2.16 і 2.17 наведені відхилення експериментальних даних від апроксимуючих функцій, параметри яких наведені на відповідних рисунках, з яких видно, що розмах величин відхилень помітно знизився в порівнянні з рис. 2.12, 2.13 і 2.14.

У таб. 2.1 наведені параметри експоненціальних функцій, які наближають усі експериментальні дані, а також мінус перші 5, 10 та 15 точок. Також наведені величини ефективної площі дифузора  $S_d$ , розраховані за виразом:

$$S_d = \frac{V \cdot \lambda}{\sqrt{\frac{k \cdot T}{2 \cdot \pi \cdot m_i}}},$$

де  $V$ -обсяг системи напуску, ( $V = 70 \text{ см}^3$ ;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура, до;  $m_i$ - маса молекул  $i$ -го газу, кг;  $\lambda$  – постійна спаду,  $\text{с}^{-1}$ .

З таб. 2.1 видно, що величини інтенсивності піків  $\text{He} - 4$  і  $\text{CH}_4$  на час  $t = 0$  змінюються в межах менше 1% в залежності від часу паузи (аж до 1500 с) до початку виконання аналізу після включення напуску газу в мас-спектрометр. Для  $\text{Ar}$  зміна величини  $I(0)$  трохи більше 1%, але також не критично з точки зору допустимої величини похибки визначення частки компонентів в хімічному газовому аналізі.



Рис. 2.15. Відхилення інтенсивності струму іонів  $\text{He} - 4$  від апроксимуючої функції

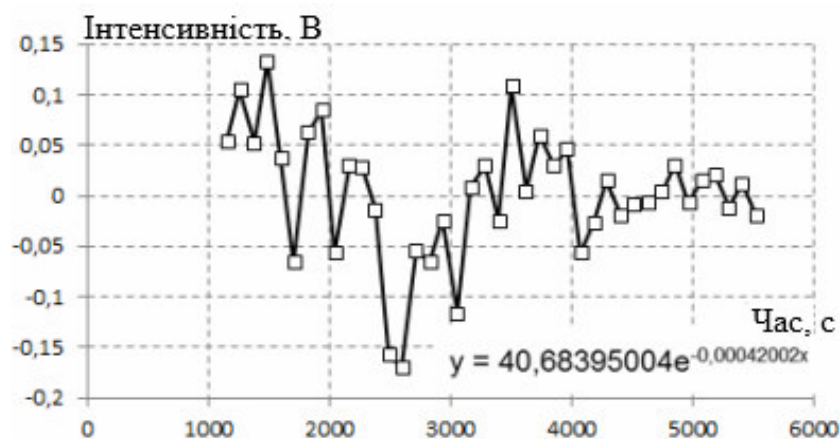


Рис. 2.16. Відхилення інтенсивності струму іонів  $\text{CH}_4$  від апроксимуючої функції

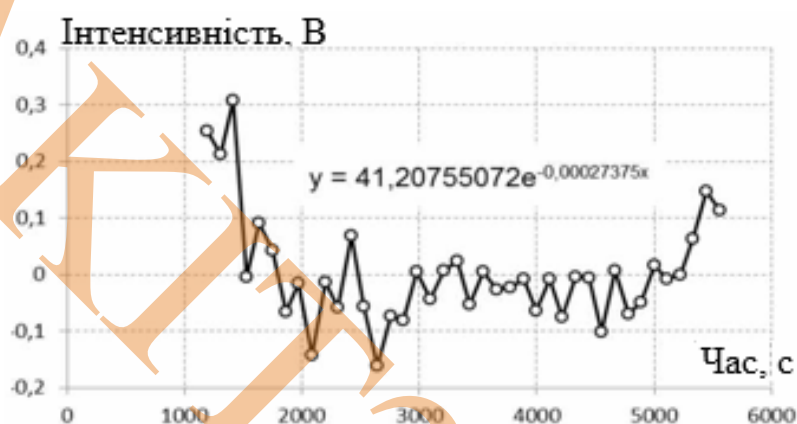


Рис. 2.17. Відхилення інтенсивності струму іонів  $\text{Ar} - 40$  від апроксимуючої функції

Таблиця 2.1

**Параметри функцій, що наближають експериментальні дані: весь масив, а також мінус перші 5, 10 та 15 точок**

| Іон              | Параметри                        | Всі точки | -5 точок | -10 точок | -15 точок |
|------------------|----------------------------------|-----------|----------|-----------|-----------|
| $\text{He} - 4$  | $I(0), B$                        | 44,752    | 44,756   | 44,612    | 44,716    |
|                  | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$        | 8,8815    | 8,8819   | 8,8737    | 8,8793    |
|                  | $S\sigma * 10^{-4}, \text{мм}^2$ | 1,998     | 1,998    | 1,996     | 1,998     |
| $\text{CH}_4$    | $I(0), B$                        | 40,933    | 40,962   | 40,684    | 40,542    |
|                  | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$        | 4,2152    | 4,2170   | 4,2002    | 4,1919    |
|                  | $S\sigma * 10^{-4}, \text{мм}^2$ | 1,898     | 1,899    | 1,892     | 1,888     |
| $\text{Ar} - 40$ | $I(0), B$                        | 41,647    | 41,499   | 41,208    | 40,940    |
|                  | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$        | 2,7642    | 2,7550   | 2,7375    | 2,7220    |
|                  | $S\sigma * 10^{-4}, \text{мм}^2$ | 1,965     | 1,958    | 1,946     | 1,935     |

Також видно, що величини площі дифузора, визначена за величинами постійних спаду інтенсивності струму іонів різного виду, сильно відрізняються одна від одної. Отримані з аналізу піків He – 4 і CH<sub>4</sub>, величини площі дифузора відрізняються більш, ніж на 5%.

Цей результат не випадковий. У попередній серії вимірювань були отримані аналогічні результати.

Виявлений ефект не дозволяє будувати аналіз на способі, що полягає в докладному, в часі, аналізі одного піку з метою розрахунку з максимальною точністю величини площі дифузора  $S_d$ , і одиничному вимірі струму іонів  $I(t)$  інших компонентів з визначенням величини  $I(0)$  і за формулою:

$$I(0)_i = I(t)_i \cdot e^{t \cdot \lambda_i}$$

де  $I(t)_i$  – інтенсивність  $i$ -го піку в момент часу  $t$  початку його вимірювання;  $\lambda_i$  – постійна спаду інтенсивності іонів  $i$ -ого компонентів, обчислена за виразом, зворотному попередній формулі, тобто:

$$\lambda_i = \frac{S_d}{V} \cdot \sqrt{\frac{k \cdot T}{m_i \cdot 2 \cdot \pi}}$$

Як приклад, на рис. 2.18, 2.19 і 2.20 наведені залежності величини  $I(0)_i$  для іонів He – 4, CH<sub>4</sub> і Ar – 40, відповідно, обчислені за величиною постійної спаду  $\lambda_i$  для маси  $m_i$ . Величина площі дифузора  $S_d$  визначена з величини  $\lambda_i$ , апроксимуючої функції масиву даних (по 40 точкам, в таб. 2.1) інтенсивності піку He – 4 в часі, що і зумовило мінімальний розмах величин  $I(0)_{\text{He}}$  для He – 4 (рис. 2.18).

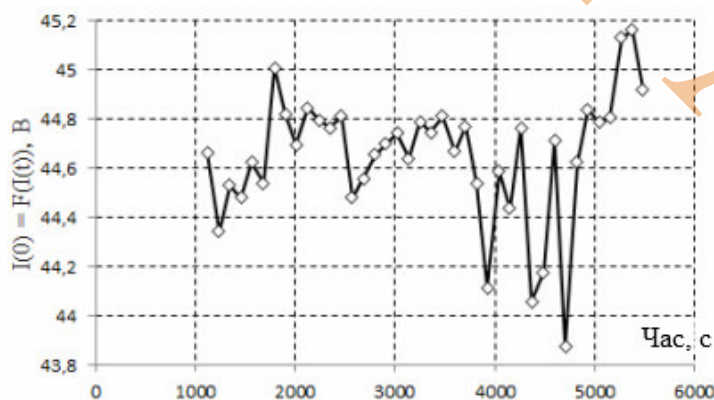


Рис. 2.18. Величина інтенсивності струму  $I(0)$  іонів He – 4 від часу початку вимірювання  $I(t)$  після напуску газу

Зміна величин  $I(0)$  для іонів  $\text{CH}_4$  і Ar, (рис. 12 і 13) мають вигляд регулярної зростаючої функції з величинами  $I(0)$ , визначених за останніми точками масиву даних, на 10% більше для  $\text{CH}_4$  і на 5% для Ar, ніж за першими точками аналізу.

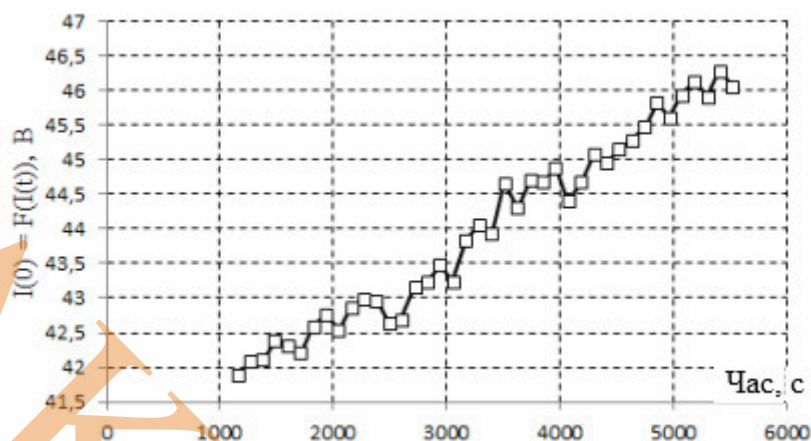


Рис. 2.19. Величина інтенсивності струму  $I(0)$  іонів  $\text{CH}_4$  від часу початку вимірювання  $I(t)$  після напуску газу

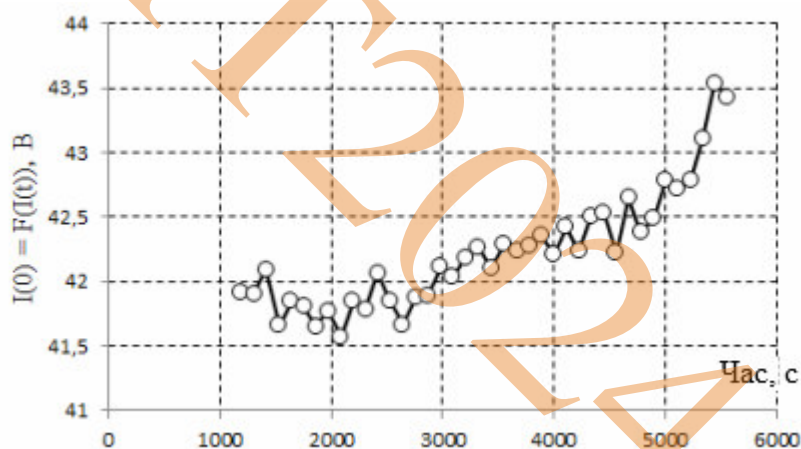


Рис. 2.20. Величина інтенсивності струму  $i(0)$  іонів Ar – 40 від часу початку вимірювання  $I(t)$  після напуску газу

Настільки велика невизначеність результатів хімічного аналізу неприпустима. Тому, подальші дослідження спрямовані на оптимізацію методу вимірювань багатоконпонентних газових сумішей, заснованого на визначенні для кожного компонента індивідуальної функції спаду струму іонів у часі.

Оптимізація методу вимірювань полягає в мінімізації кількості вимірювань струму іонів кожного компонента і у виборі порядку вимірювань компонентів при аналізі спектра мас.

Для аналізу використані масиви даних струму іонів He – 4, CH<sub>4</sub> і Ar починаючи з 11 спектра, тобто перші 10 вимірювань були відкинуті за результатами аналізу.

У таб. 2.2 наведені результати апроксимації 4-х масивів даних по струмах іонів I (t), які формувалися шляхом вибірки по 10 виміряним спектрам. 1-й набір включав в себе результати вимірювань спектрів: 11, 15, 19, 23, 27, 31, 35, 39, 43, 47. 2-й набір – 12, 16 і т.д. до 48 спектра. 3-й набір – 13, 17,..., 49, 4 – й набір – 14, 18,..., 50.

Таблиця 2.2

**Результати апроксимації 4-х масивів даних струму іонів I (t),  
сформованих з вибірок по 10 виміряним спектрам**

| Іон             | Параметр                    | 1 набір                   | 2 набір                   | 3 набір                   | 4 набір                   | Всі спектри               |
|-----------------|-----------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
|                 |                             | 10 спектрів<br>11, 15, 47 | 10 спектрів<br>12, 16, 48 | 10 спектрів<br>13, 17, 49 | 10 спектрів<br>14, 18, 50 | 40 спектрів<br>11, 12, 50 |
| He – 4          | $I(0), B$                   | 44,811                    | 44,453                    | 44,629                    | 44,584                    | 44,612                    |
|                 | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$   | 8,890                     | 8,868                     | 8,872                     | 8,868                     | 8,874                     |
|                 | $S\partial * 10^{-4}, мм^2$ | 2,002                     | 1,995                     | 1,996                     | 1,995                     | 1,996                     |
| CH <sub>4</sub> | $I(0), B$                   | 40,517                    | 40,577                    | 40,772                    | 40,908                    | 40,684                    |
|                 | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$   | 4,188                     | 4,193                     | 4,193                     | 4,214                     | 4,200                     |
|                 | $S\partial * 10^{-4}, мм^2$ | 1,886                     | 1,888                     | 1,895                     | 1,898                     | 1,892                     |
| Ar – 40         | $I(0), B$                   | 41,381                    | 41,256                    | 41,148                    | 41,047                    | 41,208                    |
|                 | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$   | 2,753                     | 2,743                     | 2,743                     | 2,725                     | 2,738                     |
|                 | $S\partial * 10^{-4}, мм^2$ | 1,957                     | 1,949                     | 1,941                     | 1,937                     | 1,946                     |

З таб. 2.2 видно, що шукані при аналізі складу суміші величини інтенсивності струму I (0)<sub>i</sub> компонент і на час t =0, обчислені за результатами вимірювань I (t)<sub>i</sub> 10 спектрів мас, відрізняються від результатів повного аналізу по 40 спектрам не більше, ніж на 0,5%, що є цілком задовільно.

Виконаний аналіз трикомпонентної суміші містить 40 спектрів (враховуючи виключені 10 перших) по три аналізованих масових числа в кожному. Загальна кількість виміряних піків дорівнює  $40_{\text{сп}} \cdot 3_{\text{п}} = 120$  піків. Отже, аналіз 10 спектрів може включати в себе  $120 / 10 = 12$  аналізованих компонентів при збереженні задовільної точності вимірювання їх часток.

У таб. 2.3 наведені результати апроксимації 10 масивів даних струму іонів I (t), які формувалися шляхом вибірки по 4 вимірних спектрах. 1-й набір включав в себе результати вимірювань спектрів: 11, 21, 31, 41. 2-й набір – 12, 22, 32, 42. 3-й набір – 13 по 43, і т.д.

Таблиця 2.3

**Результати апроксимації 10 масивів даних струму іонів I (t) по 4 спектрам в кожному**

| № набору<br>із 4-х<br>спектрів | He – 4                  |                           | CH <sub>4</sub>         |                           | Ar – 40                 |                           |
|--------------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|
|                                | $I(0) \cdot 10^{-4}, B$ | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$ | $I(0) \cdot 10^{-4}, B$ | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$ | $I(0) \cdot 10^{-4}, B$ | $\lambda 10^{-4}, c^{-1}$ |
| 1                              | 44,977                  | 8,907                     | 40,834                  | 4,213                     | 41,326                  | 2,784                     |
| 2                              | 44,358                  | 8,853                     | 40,865                  | 4,203                     | 41,579                  | 2,758                     |
| 3                              | 45,045                  | 8,919                     | 40,531                  | 4,184                     | 41,415                  | 2,783                     |
| 4                              | 44,385                  | 8,862                     | 40,533                  | 4,184                     | 41,137                  | 2,743                     |
| 5                              | 44,459                  | 8,864                     | 40,701                  | 4,201                     | 41,137                  | 2,740                     |
| 6                              | 44,468                  | 8,873                     | 40,312                  | 4,173                     | 41,224                  | 2,745                     |
| 7                              | 44,999                  | 8,891                     | 40,684                  | 4,201                     | 41,086                  | 2,731                     |
| 8                              | 44,588                  | 8,864                     | 40,765                  | 4,214                     | 40,942                  | 2,731                     |
| 9                              | 44,315                  | 8,846                     | 40,441                  | 4,182                     | 40,063                  | 2,679                     |
| 10                             | 44,831                  | 8,887                     | 41,007                  | 4,223                     | 40,812                  | 2,704                     |
| по 40<br>спектрам              | 44,612                  | 8,874                     | 40,684                  | 4,200                     | 41,208                  | 2,738                     |

З таб. 2.3 видно, що шукані при аналізі складу суміші величини інтенсивності струму  $I(0)_i$ , визначені за результатами вимірювань  $I(t)_i$  кожного з 10 наборів з 4 спектрів мас, відрізняються від результатів повного аналізу по 40 спектрам не більше, ніж на 1% для всіх аналізованих компонентів, що задовольняє вимогам хімічного аналізу.

Тільки один результат, отриманий при аналізі 9-го набору спектрів по Ar – 40 «відскочив» від середнього значення на 2,8%, (таб. 2.3). Цей факт вимагає окремого дослідження пошуку причин виникнення таких значних відхилень результатів вимірювань від середніх значень з метою пошуку методу контролю якості виконуваних вимірювань.

Можливість отримання задовільних результатів визначення вмісту окремих компонентів з аналізу 4 спектрів, дозволяє виконувати аналіз складу газової суміші, що містить 30 компонентів (= 120 піків / 4 спектри).

При наявності в газовій суміші компонентів з широким діапазоном масових чисел, переважно на початку аналізу потрібно виконати вимірювання струмів найбільш легких компонентів, а потім більш важких. Такий регламент дозволить виконати вимірювання складу компонентів в умовах мінімальної зміни інтенсивності струму іонів в ході аналізу. Крім того, цей підхід, в ряді випадків, може дозволити збільшити кількість аналізованих компонентів в газовій суміші до 40–50 [33].

Для перевірки якості автоматизації системи керування магнітного мас-спектрометру МІ – 1201 отримаємо мас-спектр триптофану. Отриманий мас-спектр органічної амінокислоти представлено на рис. 2.21.

Як видно з представлених рисунків, мас-спектр досліджуваної молекули

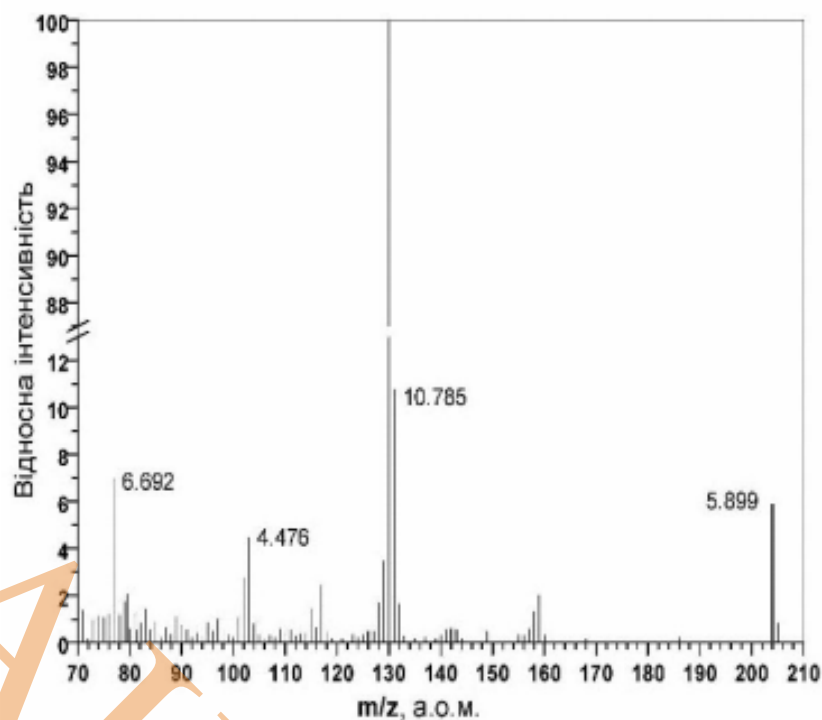


Рис. 2.20. Загальний вигляд мас-спектра молекули триптофану при температурі джерела молекулярного пучка 120°С. Цифри – відносна інтенсивність піків іонних фрагментів

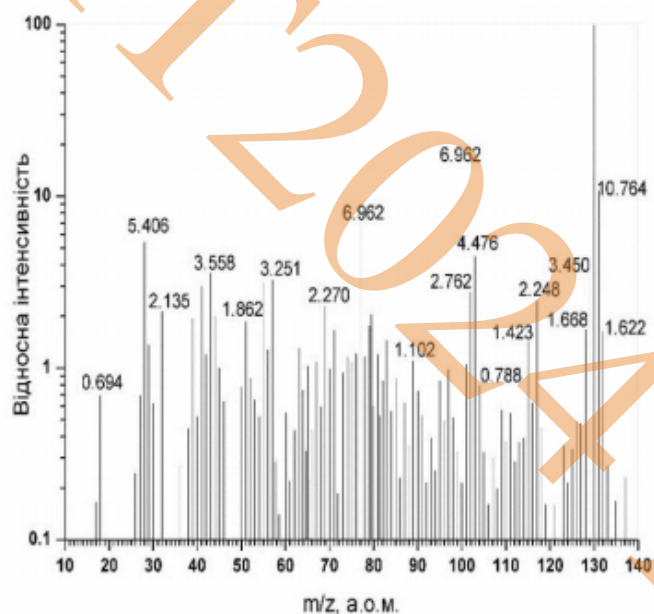


Рис. 2.21. Початкова ділянка мас-спектра молекули триптофану. Цифри – відносна інтенсивність піків іонних фрагментів

Як видно з представлених рис. 2.20 та 2.21, мас-спектр досліджуваної молекули характеризується наявністю значного числа ліній, що свідчить про складність хімічного складу досліджуваної молекули та різноманітність каналів

перебігу її фрагментації під дією електронного удару.

З метою в'яснення основних механізмів фрагментації вихідної молекули нами були проведені вимірювання порогових енергій появи найбільш інтенсивних іонних фрагментів мас-спектру молекули триптофану. Були визначені значення порогових енергій, що становлять  $9,1 \pm 0,1$  еВ для фрагмента  $C_9H_8N^+$  масою  $m/z = 130$  а. о.м. та  $8,3 \pm 0,1$  еВ – для іона вихідної (материнської) молекули  $C_{11}H_{12}N_2O_2$  масою  $m/z = 204$  а. о.м. Отримані нами результати знаходяться у хорошій кореляції з наявними даними з порогових енергій появи вказаних іонів, що містяться у базі даних Національного Інституту стандартів США [5]. Відмітимо, що більшість з них була одержана з використанням як електронного, так і фотонного, удару.

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 52  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

### 3. ПРОЄКТНО-КОНСТРУКТОРСЬКИЙ РОЗДІЛ

#### 3.1. Визначення вимог до пристрою

Створення пристрою включає кілька етапів:

1. Визначення вимоги: почати з установлення вимог до пристрою. Які функції він повинен виконувати? Які обмеження він має? Ви маєте чітко розуміти, що очікується від вашого пристрою.
2. Аналіз: введіть аналіз потреб і можливостей пристрою. Перегляньте інші альтернативи та оптимальний варіант. На цьому етапі ви можете використовувати різні методи проєктування, такі як блок-схеми, UML-діаграми, електричні схеми тощо.
3. Розробка схем для модуля керування мас-спектрометром є важливою та ключовою частиною проєкту, оскільки саме на цьому етапі формується принципова схема, яка стане основою для подальшого розвитку та інтеграції всієї системи. Цей етап включає проєктування електричних та функціональних зв'язків між компонентами, що дозволяє забезпечити правильну роботу приладу та його інтеграцію з іншими частинами обладнання.
4. Вибір компонентів: залежно від необхідних функцій, вам потрібно вибрати відповідні компоненти. Оцініть характеристики кожного компонента, його вартість і доступність на ринку. Зверніть увагу на сумісність між компонентами та їх можливість інтеграції.
5. Розробка друкованого макету (PCB): після визначення електричної схеми та вибору компонентів необхідно створити друкований макет плати (PCB), на якому будуть розміщені компоненти.
6. Розробка програмного забезпечення Після створення друкованого макету та виготовлення прототипу плати, наступним важливим етапом є розробка програмного забезпечення для мікроконтролера або процесора, що керує пристроєм.

Визначення вимог до автоматизованої системи керування магнітним мас-спектрометром МІ – 1201:

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             | 53  |

Основні функції:

Контроль та управління процесом вимірювань – автоматичне налаштування параметрів пристрою (температура, напруга, магнітне поле).

Обробка та зберігання даних – фіксація та запис результатів вимірювань для подальшого аналізу.

Визначення результатів – обробка спектрів та надання статистичних даних.

Обмеження:

Температурні та механічні обмеження – пристрій повинен працювати в умовах лабораторії, витримуючи зміни температури та механічні навантаження.

Швидкість обробки – необхідна швидка обробка даних в реальному часі при обмеженнях на швидкість передачі даних.

Очікування від пристрою:

Зниження впливу людського фактору.

Підвищення точності та швидкості вимірювань.

Зручність в експлуатації та надійність у роботі.

Ці вимоги визначають ключові функції та обмеження автоматизованої системи, що дозволяє ефективно керувати магнітним мас-спектрометром МІ-

### 3.2. Розробка електрично принципової схеми

На цьому етапі створюється принципова схема, яка є основою для подальшого розроблення системи (див. додаток роботи). Компоненти, такі як мікроконтролери, перетворювачі (ADC і DAC), резистори, конденсатори, і інші розміщуються на схемі й з'єднуються між собою за допомогою сигнальних ліній, які відображають потік даних і живлення.

Створення принципової схеми включає кілька ключових етапів:

- Розташування компонентів: Визначення місця для кожного елемента на схемі, враховуючи логічну послідовність і мінімізацію перехресть з'єднань.

- З'єднання вузлів: Підключення всіх компонентів відповідно до алгоритму роботи системи, включаючи сигнальні лінії для передачі даних, шини живлення та заземлення.

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 54  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

- Перевірка логіки схеми: Переконавання, що всі підключення виконані правильно, а сигнали передаються без конфліктів.

Для створення схеми була використана програма Altium Designer, яка забезпечує зручний і функціональний інтерфейс для проєктування електронних схем. Вона дозволяє:

- Візуалізувати всі компоненти та їхні зв'язки.
- Виконати перевірку електричної цілісності (ERC) для виявлення можливих помилок.
- Підготувати схему до наступного етапу – трасування друкованої плати (PCB).

Після завершення розробки схеми важливо переконатися, що всі компоненти і їхні з'єднання відповідають технічним вимогам і задачам проєкту. Це забезпечує стабільну роботу пристрою та спрощує подальший процес виготовлення.

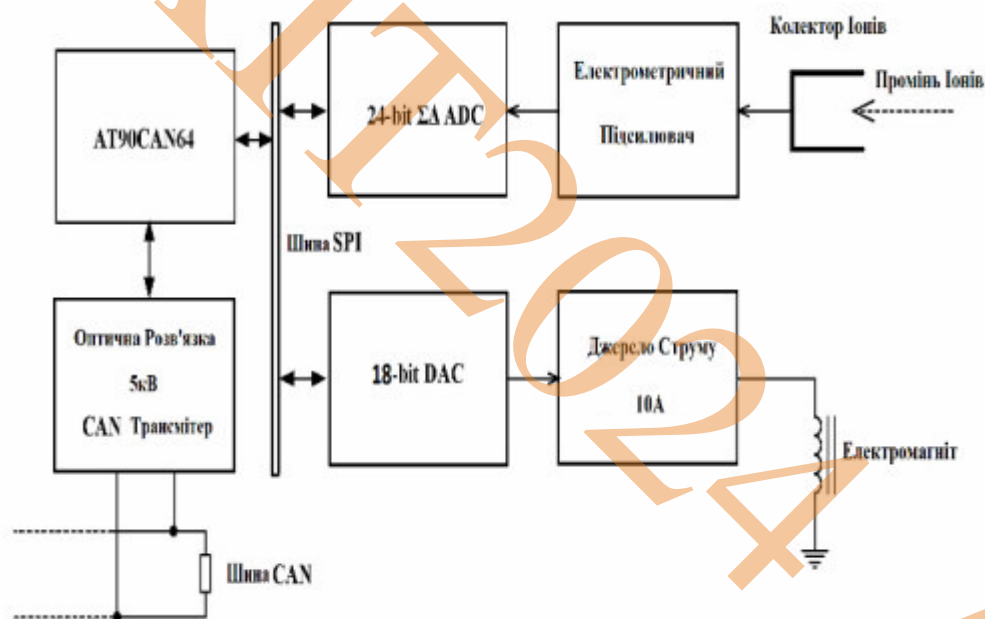


Рис. 3.1. Комбінована структурна схема системи керування мас-спектрометром

Проаналізувавши рис. 3.1 дійшов до висновку що для реалізації модуля керування мас-спектрометром необхідно створити електрично-принципову схему модуля, який забезпечить ефективне керування зчитуванням сигналів, їх обробку та передачу даних через стандартні комунікаційні інтерфейси. Щоб виконати ці завдання, необхідно включити наступні компоненти та етапи в схему:

Мікроконтролер: Відповідає за загальне керування пристроєм, реалізує алгоритми обробки даних, ініціалізацію периферійних пристроїв та взаємодію з іншими модулями через інтерфейси, такі як SPI, USART, CAN.

АЦП (Analog-to-Digital Converter): АЦП забезпечує високоточне зчитування вхідних аналогових сигналів, перетворюючи їх на цифрові значення, які можуть бути оброблені мікроконтролером. Це дозволяє точно вимірювати вхідні напруги для подальшого аналізу.

ЦАП (Digital-to-Analog Converter): ЦАП відповідає за перетворення цифрових значень, сформованих мікроконтролером, в аналогові сигнали, що передаються до зовнішніх елементів системи, таких як керування сигналами.

CAN-шина (Controller Area Network): Для передачі даних між різними модулями і для комунікації з іншими пристроями використовується CAN-шина. Трансмітер CAN дозволяє здійснювати ефективну передачу даних у реальному часі.

Порти вводу / виводу: Для зчитування значень з ADC і керування DAC використовуються порти вводу / виводу мікроконтролера. Вони відповідають за вибір вхідних каналів та передачу даних.

Ініціалізація SPI: Мікроконтролер ініціалізує SPI для зчитування даних з АЦП і передачі результатів до ЦАП. Для цього активуються порти CS для кожного компонента (ADC і DAC), що забезпечує правильну синхронізацію.

Читання даних з АЦП: Після ініціалізації SPI, мікроконтролер надсилає запит на зчитування даних з АЦП. Дані, отримані через SPI, обробляються мікроконтролером і зберігаються для подальшого використання.

Перетворення та передача на ЦАП: Мікроконтролер перетворює оброблені дані у відповідний цифровий код і передає їх на ЦАП для перетворення в аналогові сигнали. Це дозволяє здійснювати точне керування зовнішніми елементами.

Передача через CAN: Оброблені результати передаються через CAN-шину для подальшого аналізу або моніторингу, що дозволяє інтегрувати мас-спектрометр з іншими приладами або системами для збору та аналізу даних.

Щоб виконати поставлені задачі, важливо нанести всі компоненти, які взаємодіють між собою через SPI і CAN-шину. У результаті отримуємо систему, що може ефективно зчитувати та обробляти сигнали, передавати їх в інші частини системи, а також забезпечувати автоматичне калібрування та моніторинг. Електрична-принципова схема мас-спектрометра представлена в додатку даної роботи.

### 3.3. Аналіз та вибір компонентів для електронної схеми

Процес проєктування електронних пристроїв передбачає численні етапи, один із яких є вибір компонентів для створення схем. Складання електронної схеми вимагає ретельного підбору елементів, враховуючи їхні технічні характеристики, принципи роботи, вартість та доступність на ринку. Вибір компонентів напряму впливає на ефективність, надійність та довговічність всієї системи. У даній роботі буде здійснений аналіз вибору основних компонентів для схеми, зокрема конденсаторів, резисторів, діодів, мікроконтролерів та мікросхем, а також розглянуті можливі альтернативи для кожного елемента.

1. Конденсатори. Конденсатори є одними з основних компонентів у багатьох електронних схемах, де вони виконують функції фільтрації, зберігання енергії та стабілізації напруги (рис. 3.2а). Вибір типу конденсаторів визначається конкретними вимогами до схеми та її призначення. У розглянутій схемі використовуються різні типи конденсаторів, кожен з яких має свої специфічні характеристики:

Поляризовані конденсатори (47uF, 100uF, 10uF) застосовуються для стабілізації напруги, фільтрації живлення та зберігання енергії. Ці компоненти мають високу ємність, що дозволяє їм забезпечувати стабільну роботу схеми при змінному навантаженні. Поляризація в даному випадку важлива для досягнення високої ефективності при використанні у схемах з постійною напругою.

Маленькі конденсатори (0.1uF, 0.22uF, 0.27uF) використовуються для фільтрації високочастотних шумів, зокрема для забезпечення стабільності

цифрових сигналів та роботи мікроконтролерів. Вони ефективно виконують функцію пом'якшення перешкод, що дозволяє покращити якість сигналу.

Біполярні конденсатори використовуються в схемах, де напруга змінюється в обидва боки, і вони забезпечують стабільність роботи при змінних умовах роботи.

Один із важливих аспектів вибору конденсаторів полягає в тому, що в залежності від їх характеристик (номінал ємності, напруга, тип діелектрика) можуть змінюватися параметри роботи схеми. Якщо в процесі виробництва або в результаті експлуатації певні компоненти виявляються недоступними або їхня вартість виявиться занадто високою, можливе використання аналогів з подібними характеристиками. Наприклад, заміна конденсаторів з номіналом 10uF 6.3V на компоненти з вищим номіналом напруги (наприклад, 16V) може бути доцільною за умови, що нові компоненти не перевищують робочі параметри схеми.



Рис. 3.2. Варіант використовуваного конденсатора – а), діоду – б, мікроконтролеру AT90CAN32–16AU – в) та резистор – г)

2. Діоди. Діоди є важливими компонентами в електронних схемах, оскільки вони дозволяють регулювати напрямок струму в схемі, а також виконують функції випрямлення, захисту від перенапруги та стабілізації сигналу (рис. 3.2б). У даній схемі використовуються наступні типи діодів:

Містовий діод (Full Wave Diode Bridge): Це компонент, що застосовується для випрямлення змінного струму. Він складається з чотирьох діодів, які забезпечують конверсію змінної напруги в постійну. Така схема широко використовується для забезпечення стабільного живлення для цифрових та аналогових компонентів системи.

Перемикаючі діоди (PMLL4148L): Використовуються для обмеження зворотної напруги та захисту від електричних перевантажень. Вони здатні швидко

перемикатися та мають малий час відгуку, що робить їх ідеальними для захисту від імпульсних навантажень або для стабілізації змінних сигналів у схемах.

У разі відсутності конкретних діодів на ринку, можна обрати альтернативи з подібними характеристиками, наприклад, 1N4007 для мостових діодів або 1N4148 для перемикаючих діодів. Заміна діода має бути обґрунтована лише після перевірки його електричних характеристик, оскільки неправильний вибір може негативно вплинути на працездатність схеми.

3. Мікроконтролери та мікросхеми. Мікроконтролери є серцем багатьох сучасних електронних пристроїв, оскільки вони забезпечують управління роботою схеми, обробку даних та взаємодію з іншими компонентами (рис. 3.2в). У даній роботі було обрано AT90CAN32-16AU – 8-бітний мікроконтролер серії AVR, який підтримує CAN-шину для обміну даними та має великий набір входів / виходів, що дозволяє підключити велику кількість додаткових пристроїв. Це робить його чудовим вибором для складних систем із численними периферійними пристроями.

Аналогами цього мікроконтролера можуть бути мікроконтролери серії STM32 або PIC, які також підтримують високошвидкісну передачу даних через CAN, але можуть мати різні можливості щодо обчислювальної потужності та підтримуваних протоколів. Для стабілізації напруги та забезпечення стабільної роботи мікроконтролера та інших чутливих компонентів використовуються стабілізатори напруги типу LM7805, які дозволяють знижувати напругу до 5V для живлення цифрових та аналогових мікросхем. Ці стабілізатори мають високу надійність і поширеність, що робить їх одним із найпопулярніших виборів.

4. Резистори. Резистори використовуються в схемах для обмеження струму, налаштування входних сигналів та формування необхідних опорів в ланцюгах зворотного зв'язку (рис. 3.2г). У даній схемі використовуються резистори з номіналами 10K, 100K та 15K, що забезпечують оптимальні умови для стабільної роботи схеми. Резистори також можуть використовуватися для налаштування амплітуд сигналів, вимірювання рівнів напруги чи струму.

Якщо деякі з обраних резисторів будуть недоступні або їхні характеристики не відповідатимуть вимогам, можливе використання аналогів, що мають відповідні параметри номіналу та потужності.

5. Можливі аналоги компонентів. Заміна компонентів на аналоги може бути необхідною в умовах обмеження постачання або для зниження вартості виробництва. Важливо зазначити, що заміна не повинна вплинути на загальну працездатність схеми. Ось кілька прикладів можливих заміन:

Конденсатори з номіналами 10uF 6.3V можна замінити на аналоги з більшим номіналом напруги (наприклад, 16V), оскільки це забезпечить більший запас по напрузі та знизить ризик пошкодження конденсатора через перенапруги.

Мікроконтролери можна замінювати на моделі серії STM32 або PIC32, якщо вимагається краща підтримка додаткових протоколів або більша продуктивність.

Діоди можуть бути замінені на більш доступні або розповсюджені моделі, як 1N4007 або 1N4148, за умови, що вони мають аналогічні параметри.

Підбір компонентів для розробки електронної схеми є багатогранним процесом, що потребує комплексного підходу та ретельного аналізу всіх параметрів, починаючи від основних електричних характеристик і закінчуючи економічними аспектами, доступністю та заміниками компонентів. Вибір правильних елементів і їх відповідність вимогам проєкту безпосередньо впливають на якість та надійність кінцевого виробу.

У даному випадку, основним завданням було створити схему, яка забезпечить стабільну роботу в заданих умовах, а також можливість її масштабування або адаптації для майбутніх модифікацій. Підбір кожного елемента проводився на основі детального аналізу технічних характеристик та можливих заміників, що дозволяє забезпечити високу ефективність та економічну вигідність при збереженні необхідних функціональних можливостей.

### 3.4. . Розробка схеми друкованої плати

У процесі проєктування електронних пристроїв важливою стадією є створення схеми друкованої плати (PCB), яка використовується для з'єднання

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 60  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

компонентів електронної схеми. Схема друкованої плати представляє собою фізичну плату з мідними доріжками та отворами, через які проходять електричні сигнали та здійснюється з'єднання між компонентами. Процес створення схеми друкованої плати є важливим етапом у розробці функціональних електронних пристроїв, оскільки він визначає, як фізично розміщуватимуться компоненти, а також як буде виконано їх з'єднання.

Для розробки схеми друкованої плати використовуються спеціальні програмні засоби, однією з яких є EasyEDA – потужне і зручне програмне забезпечення для проєктування електронних схем і друкованих плат. EasyEDA дозволяє не тільки створювати схеми і платки, а й здійснювати перевірку правильності з'єднань, генерувати необхідні файли для виготовлення плати та оптимізувати її дизайн.

Створення схеми друкованої плати в програмі EasyEDA починається зі створення електричної схеми (Schematic). На цьому етапі визначаються компоненти, що входять до складу пристрою, їхні зв'язки та характеристики. Компоненти можуть бути вибрані з готових бібліотек або створені вручну. У цьому ж етапі можна визначити основні параметри з'єднань та перевірити схему на наявність можливих помилок.

Після того як схема електрична готова, її можна імпортувати в PCB Editor, де створюється фізична схема друкованої плати. Тут програма автоматично або вручну прокладає мідні доріжки між компонентами, що відповідають їх з'єднанням на електричній схемі. Важливим етапом є розміщення компонентів на платі – потрібно оптимально розташувати компоненти так, щоб забезпечити не тільки функціональність, але й механічну стабільність і зручність монтажу.

Розміщення компонентів та маршрутизація слідів

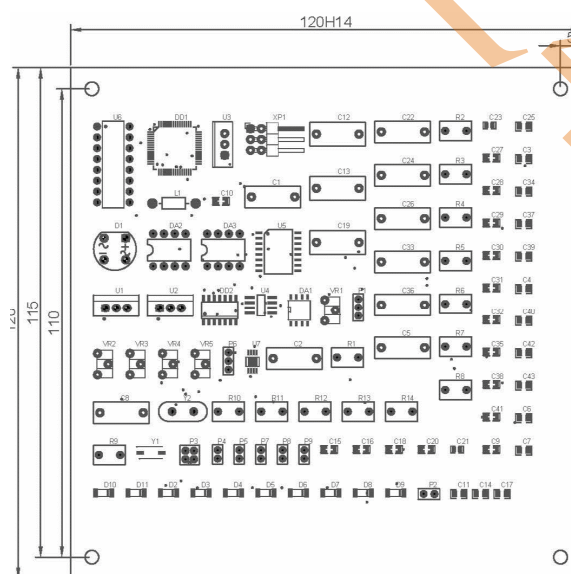
Одним із важливих етапів є розміщення компонентів. EasyEDA дозволяє автоматично або вручну розміщати компоненти на платі, оптимізуючи використання простору. Це важливо, оскільки правильне розташування компонентів зменшує шанси на виникнення перешкод у роботі пристрою і підвищує ефективність його роботи.

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 61  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

Після того як компоненти розташовані, наступним кроком є маршрутизація слідів (trace routing). Це процес прокладання мідних доріжок між компонентами, по яких будуть проходити електричні сигнали. EasyEDA має потужні інструменти автоматичного та ручного прокладання слідів, що дозволяють максимально ефективно прокласти шляхи без перешкод і з мінімальною кількістю витрат.

Перевірка правильності проєкту. Після виконання основних етапів проєктування, в EasyEDA доступні інструменти для перевірки правильності з'єднань і дотримання правил проєктування. DRC (Design Rule Check) дозволяє перевірити, чи відповідає проєкт вимогам до ширини доріжок, відстаней між компонентами, а також перевіряє на наявність потенційних замикань. Крім того, програма надає можливість перевірки на ERC (Electrical Rule Check), що гарантує правильність електричних з'єднань.

Розробка схеми друкованої плати в EasyEDA дає можливість створити високоякісну та функціональну плату для будь-яких електронних пристроїв. Зручний інтерфейс, потужні інструменти для розміщення компонентів, маршрутизації та перевірки правильності проєкту, а також можливість генерувати файли для виробництва роблять EasyEDA однією з найкращих програм для проєктування електронних пристроїв. Це програмне забезпечення дозволяє скоротити час розробки і підвищити точність проєкту, що має важливе значення на етапі виготовлення та тестування кінцевих продуктів.



|     |     |         |        |      |
|-----|-----|---------|--------|------|
|     |     |         |        |      |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |

KMP.AKIT.19050029.01.001 ПЗ

Арк

62

Рис. 3.3. Складальне креслення друкованої плати

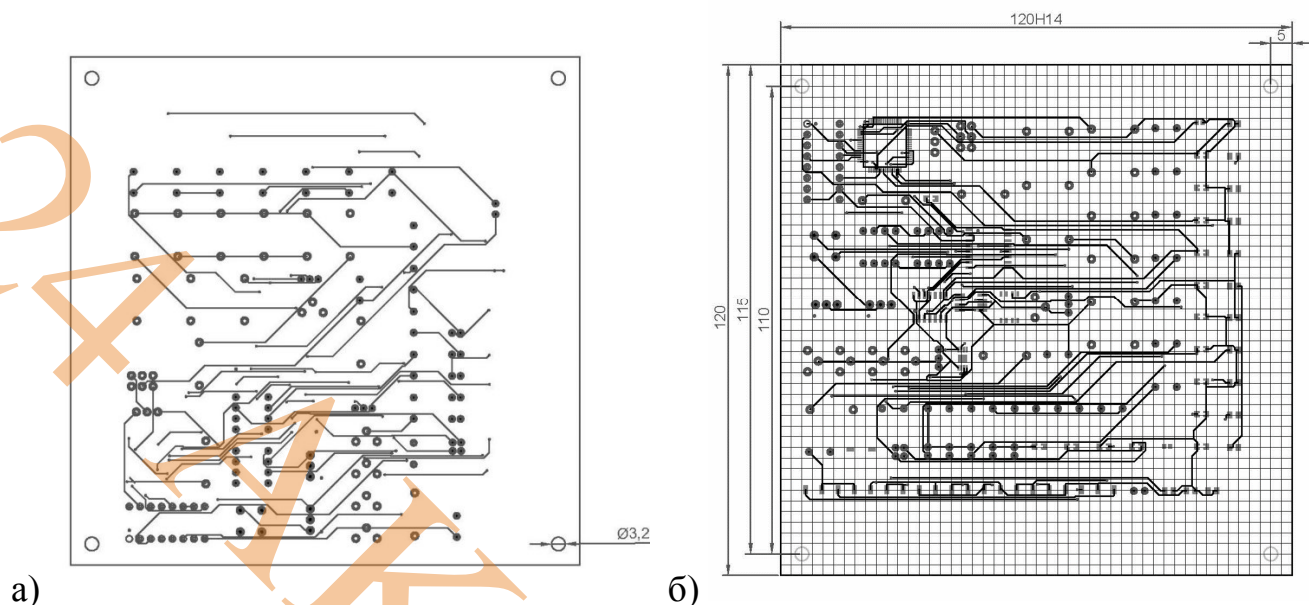


Рис. 3.4. Нижній – а) та верхній шар друкованої плати – б)

### 3.5. Розробка програмного забезпечення

Перед написанням будь-якого програмного забезпечення рекомендується створити блок-схему, щоб чітко уявити послідовність операцій та взаємодію компонентів програми. Блок-схема є графічним зображенням алгоритму, що допомагає систематизувати процес розробки, зменшити ймовірність помилок та покращити розуміння логіки. Вона включає блоки, стрілки та текстові описи, що ілюструють кроки та їхній порядок виконання. У цьому документі представлено блок-схему для коду яка описує основні етапи ініціалізації, зчитування даних та їх передачі через інтерфейс CAN.

Блок-схема до цього програмного забезпечення описуватиме послідовність дій основної програми та виклики функцій.

Основні етапи будуть такими:

Ініціалізація: (Затримка на початку для стабілізації; Налаштування портів вводу / виводу; Ініціалізація SPI, USART, CAN; Налаштування глобального дозволу переривань).

Головний цикл: (Виклик функцій для зчитування напруги з ADC для кожного каналу (0, 3, 4); Обчислення реальної напруги; Передача значення через CAN).

Додаткові дії: (Функції для роботи зі SPI; Перетворення напруги у двійкове представлення для DAC; Отримання даних від ADC).

Для створення блок-схеми скористаємось наступною структурою: Старт; Ініціалізація (Ініціалізація SPI для ADC / DAC; Ініціалізація USART; Ініціалізація CAN); Увімкнення переривань; Головний цикл; Зчитування напруги з ADC (канал 0, 3, 4); Обчислення реальної напруги; Передача значення через CAN; Повторення; Кінець програми.

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКІТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 64  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

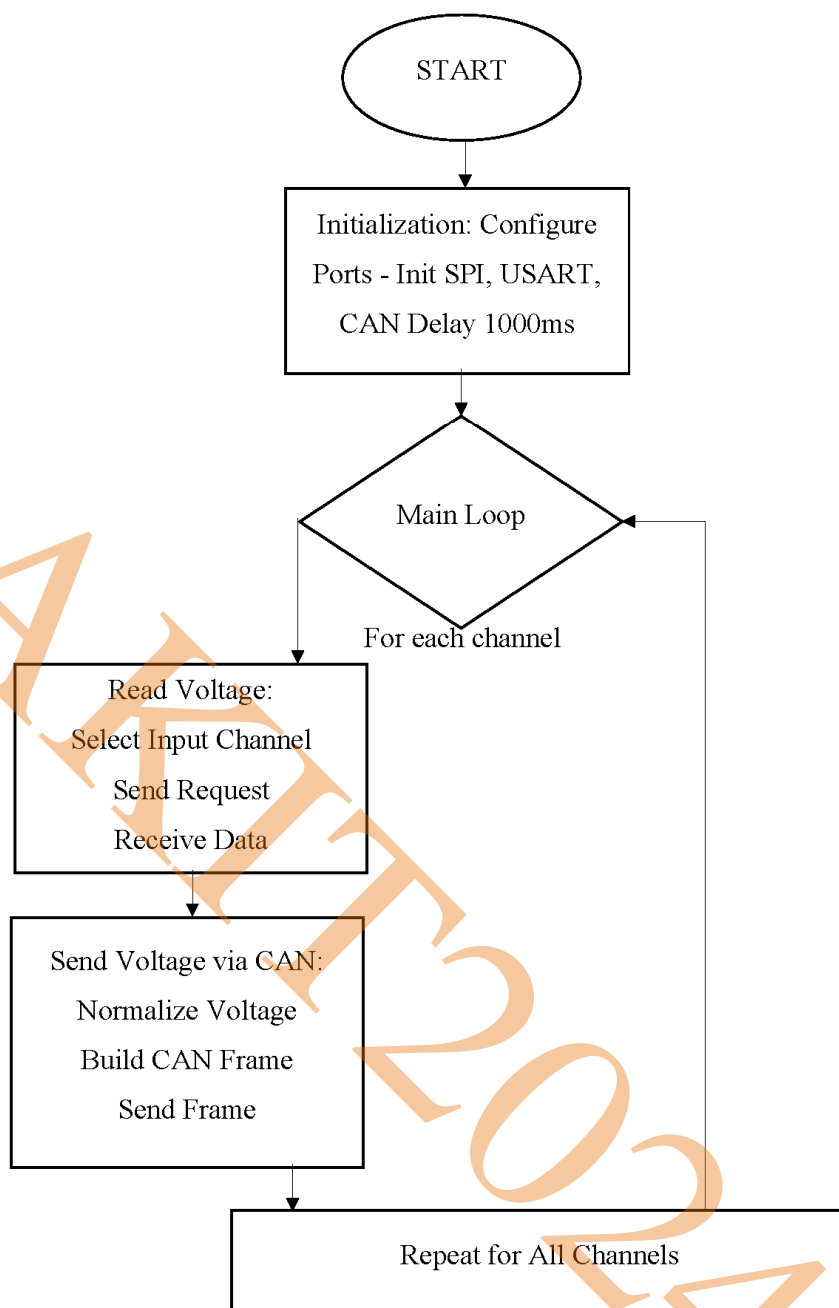


Рис. 3.5. Блок схема роботи пристрою

Після створення блок-схеми і впевненості в правильності алгоритму, можемо перейти до написання коду, використовуючи блок-схему як основу. Код розроблено для мікроконтролера AVR і виконує завдання зчитування даних з аналого-цифрового перетворювача (ADC), встановлення напруги на цифро-аналоговому перетворювачі (DAC), а також передачі даних через CAN-шину.

Основна ідея полягає в тому, щоб забезпечити безперервний обмін даними між зовнішніми пристроями за допомогою ADC і DAC, а також передачу зчитаних значень напруги через CAN для подальшої обробки. Програма використовує інтерфейс SPI для обміну даними з ADC і DAC, а CAN-протокол – для відправлення результатів у реальному часі.

Ключові особливості програми:

Ініціалізація SPI для зв'язку з ADC і DAC з різними параметрами налаштувань.

Використання макросів для спрощення вибору каналів і керування чип-селектами (CS).

Реалізація алгоритму зчитування напруги з ADC та її перетворення у зрозумілий для користувача формат.

Встановлення напруги на DAC відповідно до заданих параметрів.

Формування та передача даних через CAN-протокол з використанням контрольної суми для забезпечення надійності.

Програма розроблена для роботи в реальному часі, забезпечуючи високу швидкість обробки даних, що дозволяє ефективно працювати в задачах автоматизації, вимірювання та управління електронними пристроями. Код структурований і коментований, що дозволяє легко вносити зміни або адаптувати його під інші мікроконтролери чи периферійні пристрої.

Для розробки програмного забезпечення для мікроконтролера була обрана мова C. Її вибір зумовлений наступними причинами:

Висока ефективність та продуктивність

Мова C забезпечує прямий доступ до апаратних ресурсів і дозволяє працювати з регістрами, портами вводу / виводу та іншими низькорівневими апаратними компонентами. Це дозволяє отримати високопродуктивний код із мінімальним використанням апаратних ресурсів, що є критично важливим для мікроконтролерів із обмеженими можливостями пам'яті та обчислювальної потужності.

Стандартизація та підтримка мікроконтролерів AVR. Мова C є стандартною для програмування AVR мікроконтролерів. Для неї існує велика кількість інструментів, таких як AVR-GCC, а також стандартних бібліотек (avr / io. h, util / delay. h), які забезпечують простоту і зручність розробки. Це спрощує роботу з периферійними модулями, такими як SPI, USART та CAN.

Кросплатформеність. Код на мові C можна легко перенести на інші мікроконтролери або платформи з мінімальними змінами. Це робить його універсальним вибором для розробки вбудованих систем.

Контроль над пам'яттю. Мова C дозволяє точно контролювати використання пам'яті, що важливо при програмуванні мікроконтролерів з обмеженою оперативною пам'яттю та постійним сховищем.

Простота та зрозумілість для розробників вбудованих систем

C – це відносно проста мова, яка поєднує зрозумілий синтаксис і потужні можливості. Вона широко використовується у вбудованих системах, що означає наявність великої кількості документації, прикладів і підтримки від спільноти.

Мінімальний час виконання. Код, написаний на C, компілюється в максимально оптимізований машинний код, що дозволяє програмі виконуватися швидко та ефективно. Це важливо для систем реального часу, де кожна мілісекунда може мати значення.

Можливість розширення та інтеграції. Завдяки використанню C, у програмі можна легко реалізовувати модульну структуру, додавати нові функції та інтегрувати зовнішні бібліотеки, що дозволяє масштабувати та адаптувати проєкт під нові вимоги.

/\*

*\* DataBridge ADC-DAC*

*\* Програма для зчитування даних з ADC, керування DAC, і передачі даних через CAN*

*\*/*

*#include <global. h> // Глобальні оголошення і змінні*

*#include <avr / io. h> // Бібліотека для роботи з портами вводу / виводу*

*#include <util / delay. h> // Бібліотека для реалізації затримок*

*#include <stdio. h> // Бібліотека для роботи з текстом*

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | KMP.AKIT.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 67  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

```

#include «usart. h» // Бібліотека для роботи з USART
#include «can. h» // Бібліотека для роботи з CAN-шиною
// Макроси для керування SPI CS сигналами
#define EN_DAC_CS (PORTB &= ~(1 << PB5)) // Увімкнення сигналу CS для DAC
#define DIS_DAC_CS (PORTB |= (1 << PB5)) // Вимкнення сигналу CS для DAC
#define EN_ADC_CS (PORTB &= ~(1 << PB4)) // Увімкнення сигналу CS для ADC
#define DIS_ADC_CS (PORTB |= (1 << PB4)) // Вимкнення сигналу CS для ADC
// Макроси для вибору входів
#define EN_IN (channel) (PORTC = (1 << channel)) // Увімкнення відповідного входу ADC
u08 lastInput = 5; // Останній активний вхід (за замовчуванням)
/*
* Ініціалізація SPI для ADC
* Налаштування SPI як майстра, з вибором швидкості, полярності та фази
*/
void SPI_ADCMasterInit (void) {
SPCR = ((1 << SPE) // Увімкнення SPI
| (1 << MSTR) // Налаштування контролера як майстра
| (1 << CPOL) // Вибір полярності
| (1 << CPHA) // Вибір фази
| (1 << SPR0) // Швидкість SPI
| (1 << SPR1)); // Додаткове зменшення швидкості
}
/*
* Ініціалізація SPI для DAC
* Налаштування SPI для зв'язку з DAC
*/
void SPI_DACMasterInit (void) {
SPCR = (1 << SPE) // Увімкнення SPI
| (1 << MSTR) // Налаштування майстра
| (1 << CPHA) // Фаза SPI
| (1 << SPR0); // Задання швидкості передачі
}
/*
* Передача даних через SPI
* Передає один байт даних до периферійного пристрою

```

```

*/
void SPI_MasterTransmit (char cData) {
    SPDR = cData; // Запис даних для передачі
    while (! (SPSR & (1 << SPIF))); // Очікування завершення передачі
}
/*
* Зчитування напруги з ADC
* Функція читає поточне значення напруги з вказаного каналу
*/
double readVoltage (u08 channel) {
    EN_IN (channel); // Вибір потрібного входу для ADC
    _delay_us (50); // Коротка затримка для стабілізації
    // Запит даних від ADC
    EN_ADC_CS; // Увімкнення CS для ADC
    SPI_MasterTransmit (0x39); // Команда для зчитування
    DIS_ADC_CS; // Вимкнення CS для ADC
    // Очікування готовності даних
    while (PINE & 0x10); // Перевірка сигналу DRDY
    // Зчитування результату (2 байти)
    EN_ADC_CS; // Увімкнення CS для ADC
    char data1 = SPI_SlaveReceive(); // Зчитування старшого байта
    DIS_ADC_CS; // Вимкнення CS для ADC
    EN_ADC_CS; // Повторне увімкнення CS
    char data2 = SPI_SlaveReceive(); // Зчитування молодшого байта
    DIS_ADC_CS; // Вимкнення CS для ADC
    // Об'єднання байтів у 16-бітне значення
    unsigned int result = (data1 << 8) | data2;
    // Перетворення отриманого значення в напругу (з урахуванням масштабу)
    return (4.096 / 65535) * result; // Формула перетворення
}
/*
* Встановлення напруги на DAC
* Встановлює бажане значення напруги на вказаному каналі DAC
*/
void setVoltageToDac (float voltage, char channel) {

```

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | КМР.АКИТ.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
|     |     |         |        |      |                             | 69  |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             |     |

```

// Перетворення напруги у бінарне значення для DAC
unsigned int binValue = (unsigned int)((voltage / 2.5) * (65535 / 4.096));
// Визначення контрольного байта залежно від каналу
char controlByte = (channel == 0)? 0x10 : 0x24;
// Передача даних до DAC через SPI
EN_DAC_CS; // Увімкнення CS для DAC
SPI_MasterTransmit (controlByte); // Передача контрольного байта
SPI_MasterTransmit (binValue >> 8); // Передача старшого байта
SPI_MasterTransmit (binValue & 0xFF); // Передача молодшого байта
DIS_DAC_CS; // Вимкнення CS для DAC
}
/*
* Надсилання результату через CAN
* Формує і передає дані зчитаної напруги через CAN-шину
*/
void sendRealVoltage (u08 channel, double voltage) {
// Нормалізація напруги залежно від каналу
double normalizedVoltage = voltage * (channel == 0 ? 28.138 : 24.667);
// Перетворення у мілівольти для зручності передачі
u32 voltageInMilliVolts = (u32) (normalizedVoltage * 1000);
// Формування даних для CAN
char data [8] = {0x10 + channel, 0x00, 0x00}; // Заголовок
integerToBytes (voltageInMilliVolts, &data [3]); // Перетворення значення в байти
data [7] = getCrc (data, 7); // Розрахунок контрольної суми
// Надсилання пакету через CAN
CAN_tx_buffer8 (0, data);
}
/*
* Основна функція
* Ініціалізує периферійні пристрої та виконує основний цикл роботи
*/
int main (void) {
    _delay_ms (1000); // Затримка перед стартом програми
    // Ініціалізація портів
    DDRB = 0x36; // Налаштування напрямку портів B

```

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | KMP.AKIT.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             | 70  |

```

PORTB = 0x30; // Ініціалізація значень на портах B
DDRC = 0x0F; // Налаштування портів C як вихід
PORTC = 0x00; // Початкові значення на портах C
PORTE = 0x00; // Скидання значень на портах E
DDRE = 0x80; // Налаштування PE7 як вихід
// Ініціалізація модулів
USART_Init(); // Ініціалізація USART
SPI_ADCMasterInit(); // Ініціалізація SPI для ADC
CAN_init (500, RX, STANDARD_IDENTIFIER); // Ініціалізація CAN
CAN_prepare(); // Підготовка CAN до роботи
printf («Started / n»); // Виведення повідомлення про запуск
// Основний цикл програми
while (1) {
for (u08 channel = 0; channel < 5; channel++) { // Цикл по каналах
double voltage = readVoltage (channel); // Зчитування напруги
sendRealVoltage (channel, voltage); // Надсилання результату через CAN
}
}
}

```

## ВИСНОВКИ

1. Розглянуто фізичну сутність мас-спектрометричного аналізу та проведено детальний аналіз сучасного стану магнітних мас-спектрометрів, зокрема моделі MI – 1201. Наведено розрахункові формули та вказано характеристичні величини, що описують ефективність роботи мас-спектрометра.

2. Перелічено основні області застосування мас-спектрометрії та наголошено на особливій важливості даного методу аналізу для хімії та фізики. Розглянуто приклади виконання аналізу для багатокomпонентної газової суміші. Описано будову та роботу складових частин мас-спектрометра (Mi – 1201).

3. Оцінено шляхи модернізації системи керування магнітного мас-спектрометра MI – 1201. Визначено основні вимоги до автоматизованої системи керування, які включають точність, швидкість обробки даних та можливість інтеграції з іншими системами.

4. Виконано підбір необхідних компонентів для автоматизації процесу керування, враховуючи технічні та економічні обмеження.

5. Розроблено принципові схеми автоматизації спектрометра, що дозволяють оптимізувати робочі процеси та знижують вплив людського фактора на точність результатів. Наголошено, що нова система автоматизації забезпечила:

- Наявність автоматичних режимів проведення експерименту (сканування спектрів, отримання порогів іонізації іонних продуктів досліджуваної речовини тощо.);

- Підвищення стабільності живлення джерела іонів і, як наслідок, зменшення енергетичного розкиду іонів, покращення стабільності іонного пучка на приймальній щілині детектора у часі.

- Використання сучасної елементної бази з малим температурним дрейфом параметрів дало змогу суттєво скоротити час виходу системи на стабільний режим роботи.

|     |     |         |        |      |                             |     |
|-----|-----|---------|--------|------|-----------------------------|-----|
|     |     |         |        |      | KMP.AKIT.19050029.01.001 ПЗ | Арк |
| Зм. | Арк | № докум | Підпис | Дата |                             | 72  |

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Andrews, G. L., Simons, B. L., Young, J. B., Hawkridge, A. M., and Muddiman, D. C. (2011). Performance Characteristics of a New Hybrid Quadrupole Time-Of-Flight Tandem Mass Spectrometer (TripleTOF 5600). *Anal. Chem.* 83, 5442–5446. doi: 10.1021 / ac200812d
2. Blackler, A. R., Klammer, A. A., MacCoss, M. J., and Wu, C. C. (2006). Quantitative Comparison of Proteomic Data Quality between a 2D and 3D Quadrupole Ion Trap. *Anal. Chem.* 78, 1337–1344. doi: 10.1021 / ac051486a
3. Bogdanov, B., and Smith, R. D. (2005). Proteomics by FTICR Mass Spectrometry: Top Down and Bottom up. *Mass. Spectrom. Rev.* 24, 168–200. doi: 10.1002 / mas. 20015
4. Brenton, A. G., Krastev, T., Rousell, D. J., Kennedy, M. A., Craze, A. S., and Williams, C. M. (2010). Improvement of the Duty Cycle of an Orthogonal Acceleration Time-Of-Flight Mass Spectrometer Using Ion gates. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 21, 3093–3102. doi: 10.1002 / rcm. 3186
5. Collings, B. A. (2019). Reducing Ion Reflections at the Quadrupole Pre - filter / mass Filter Boundary: Simulation and experiment. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 33, 925–934. doi: 10.1002 / rcm. 8428
6. Cotter, R. J., Gardner, B. D., Ilchenko, S., and English, R. D. (2004). Tandem Time-Of-Flight Mass Spectrometry with a Curved Field Reflectron. *Anal. Chem.* 76, 1976–1981. doi: 10.1021 / ac0349431
7. Cvacka, J., Vrkoslav, V., & Strnad, S. (2023). Structural characterization of lipids using advanced mass spectrometry approaches. *Wiley Online Library*, 7 (3), 23–28.
8. Chen, Y., Leach, F. E., Kaiser, N. K., Dang, X., Ibrahim, Y. M., Norheim, R. V., et al. (2015). Improved Ion Optics for Introduction of Ions into a 9.4-T Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer. *J. Mass. Spectrom.* 50, 280–284. doi: 10.1002 / jms. 3523

9. Chen, X., Shu, W., Zhao, L. & Wan, J. Advanced mass spectrometric and spectroscopic methods coupled with machine learning for in vitro diagnosis. *View* 4, 20220038 (2023).
10. Choi, M. C., Lee, J. M., Lee, S. G., Choi, S. H., Choi, Y. S., Lee, K. J., et al. (2012). First Signal from a Broadband Cryogenic Preamplifier Cooled by Circulating Liquid Nitrogen in a 7 T Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 84, 10543–10548. doi: 10.1021 / ac302049c
11. Dawson, P. H. (1975). The Acceptance of the Quadrupole Mass Filter. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 17, 423–445. doi: 10.1016 / 0020–7381 (75) 80017–9
12. Ding, L., Sudakov, M., and Kumashiro, S. (2002). A Simulation Study of the Digital Ion Trap Mass Spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom.* 221, 117–138. doi: 10.1016 / S1387–3806 (02) 00921–1
13. Ding, L., and Brancia, F. L. (2006). Electron Capture Dissociation in a Digital Ion Trap Mass Spectrometer. *Anal. Chem.* 78, 1995–2000. doi: 10.1021 / ac0519007
14. Donnelly, D. P., Rawlins, C. M., DeHart, C. J., Fornelli, L., Schachner, L. F., Lin, Z., et al. (2019). Best Practices and Benchmarks for Intact Protein Analysis for Top-Down Mass Spectrometry. *Nat. Methods* 16, 587–594. doi: 10.1038 / s41592–019–0457–0
15. Douglas, D. J., Frank, A. J., and Mao, D. (2005). Linear Ion Traps in Mass Spectrometry. *Mass. Spectrom. Rev.* 24, 1–29. doi: 10.1002 / mas. 20004
16. Douglas, D. J. (2009). Linear Quadrupoles in Mass Spectrometry. *Mass. Spectrom. Rev.* 28, 937–960. doi: 10.1002 / mas. 20249
17. Douglas, D. J., and Konenkov, N. V. (2018). Quadrupole Mass Filter Operation with Dipole Direct Current and Quadrupole Radiofrequency Excitation. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 32, 1971–1977. doi: 10.1002 / rcm.
18. Fang, X., Xie, J., Chu, S., Jiang, Y., An, Y., Li, C., et al. (2021). Quadrupole-linear Ion Trap Tandem Mass Spectrometry System for Clinical Biomarker Analysis. *Engineering*. doi: 10.1016 / j. eng. 2020.10.021

19. Fernandez-Lima, F. A., Kaplan, D. A., and Park, M. A. (2011b). Note: Integration of Trapped Ion Mobility Spectrometry with Mass Spectrometry. *Rev. Scientific Instr.* 82, 126103–126106. doi: 10.1063 / 1.3665933
20. Fernandez-Lima, F. A., Kaplan, D. A., Suetering, J., and Park, M. A. (2011). Gas-phase Separation Using a Trapped Ion Mobility Spectrometer. *Int. J. Ion Mobil. Spec.* 14, 93–98. doi: 10.1007 / s12127–011–0067–8
21. Frankfater, C., Abramovitch, R., Purdy, G., Turk, J., Legentil, L., Lemiègre, L., et al. (2019). Multiple-stage Precursor Ion Separation and High Resolution Mass Spectrometry toward Structural Characterization of 2,3-Diacyltrehalose Family from *Mycobacterium tuberculosis*. *Separations* 6, 4. doi: 10.3390 / separations6010004
22. Franz, H. B., Trainer, M. G., Wong, M. H., Manning, H. L. K., Stern, J. C., Mahaffy, P. R., et al. (2014). Analytical Techniques for Retrieval of Atmospheric Composition with the Quadrupole Mass Spectrometer of the Sample Analysis at Mars Instrument Suite on Mars Science Laboratory. *Planet. Space Sci.* 96, 99–113. doi: 10.1016 / j. pss. 2014.03.005
23. Guo, D., He, M., Wang, Y., Xiong, X., Fang, X., Hager, J. W., and Yves Le Blanc, J. C. (2010). Product Ion Scanning Using a Q-Q-Q Linear Ion Trap (Q TRAP) Mass Spectrometer. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 17, 1056–1064. doi: 10.1002 / rcm. 1020and
24. Xu, W. (2015). GPU Assisted Simulation Study of Ion-Ion Reactions within Quadrupole Ion Traps. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 26, 1233–1241. doi: 10.1007 / s13361–015–1098-x
25. Haruya Takahashi, Application of mass spectrometry data for health evaluation, *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, 2024;, zbae182, <https://doi.org/10.1093/bbb/zbae182>
26. He, M., Jiang, Y., Guo, D., Xiong, X., Fang, X., and Xu, W. (2017). Dual-Polarity Ion Trap Mass Spectrometry: Dynamic Monitoring and Controlling Gas-phase Ion-Ion Reactions. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 28, 1262–1270. doi: 10.1007 / s13361–016–1504-z

27. Hsu, Y. – F., Lin, J. – L., Chu, M. – L., and Chen, C. – H. (2013). Biomolecular Dual-Ion-Trap Mass Analyzer. *Analyst* 138, 4823–4829. doi: 10.1039 / c3an00653k
28. Huo, X., Tang, F., Zhang, X., Chen, J., Zhang, Y., Guo, C. A., et al. (2016). Novel Control Modes to Improve the Performance of Rectilinear Ion Trap Mass Spectrometer with Dual Pressure chambers. *Rev. Scientific Instr.* 87, 105102. doi: 10.1063 / 1.4963711
29. Ignacio J. Rios, Fabiana C. Gennari, Absolute mass spectrometry: A theoretical analytical technique for quantification, *Talanta Open*, Volume 10, 2024, 100366, <https://doi.org/10.1016/j.talo.2024.100366>.
30. Kirschbaum, C. & Pagel, K. (2022). Lipid analysis by mass spectrometry coupled with laser light. *European Chemical Societies Publishing*, 2 (2), 23–29.
31. Kite, G. C. (2020). Characterisation of Phenylethanoid Glycosides by Multiple - stage Mass Spectrometry. *Rapid Commun. Mass. Spectrom.* 34, 8563. doi: 10.1002 / rcm. 8563
32. Kudzai, E. M. & Rune, M. (2020). Analysis of carbohydrates by mass spectrometry. *Methods in molecular biology*, 289–301.
33. Kuril, Akhilesh Kumar, Navigating Mass Spectrometry: A Comprehensive Guide to Basic Concepts and Techniques (February 08, 2024). Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4879107> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4879107>
34. Lehmann, W. D. (2017). A Timeline of Stable Isotopes and Mass Spectrometry in the Life Sciences. *Mass. Spec. Rev.* 36, 58–85. doi: 10.1002 / mas. 21497
35. Li, X., Jiang, G., Luo, C., Xu, F., Wang, Y., Ding, L., et al. (2009). Ion Trap Array Mass Analyzer: Structure and Performance. *Anal. Chem.* 81, 4840–4846. doi: 10.1021 / ac900478e
36. Li, G., Li, D., Cheng, Y., Sun, W., Pei, X., Han, X., et al. (2018). Improving the Sensitivity of Miniature Linear Ion Trap Mass Spectrometer by a DC Voltage Applied on the Eject Electrodes. *Eur. J. Mass. Spectrom. (Chichester)* 24, 322–329. doi: 10.1177 / 1469066718776441

37. Liu, F. C., Ridgeway, M. E., Park, M. A., and Bleiholder, C. (2018). Tandem Trapped Ion Mobility Spectrometry. *Analyst* 143, 2249–2258. doi: 10.1039 / c7an02054f
38. Petrotchenko, E. V., & Borchers, C. H. (2022). Protein chemistry combined with Mass Spectrometry for protein structure determination. *Chemical Review*, 122, 7488–7499.
39. Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry / ed.: Rifai N., Hotvath A. R., Wittwer C. T. Elsevier, 2018. 216 p. (chapter 2); [https://doi.org/10.1016 / C2017-0-03476-6](https://doi.org/10.1016/C2017-0-03476-6).
40. Son, A.; Kim, W.; Park, J.; Park, Y.; Lee, W.; Lee, S.; Kim, H. Mass Spectrometry Advancements and Applications for Biomarker Discovery, Diagnostic Innovations, and Personalized Medicine. *Int. J. Mol. Sci.* 2024, 25, 9880. [https://doi.org / 10.3390 / ijms25189880](https://doi.org/10.3390 / ijms25189880)
41. Tanaka, K. (2018). MALDI Mass spectrometry of oligonucleotides was when picolinic acid derivatives 3-aminopicolinic acid. *Rapid Communication and Mass Spectrom*, 1 (2), 151–153.
42. Tamuliene J., Romanova L. G., Vukstich V. S., Papp A. V., Snegursky A. V. (2015). Electronimpact-induced tryptophan molecule fragmentation. *Eur. Phys. J. D.* 69: 21.
43. Vukstich V. S., Imre A. I., Snegursky A. V. Modernization of the MI1202 mass spectrometer for studying the electronmolecule interaction processes at low energies. *Instr. and Exper. Techniques*. 2011. V. 54, No. 2. P. 207.