

射频电源电参数对四极质谱计性能影响 理论分析与仿真验证

李星言¹ 成永军^{1*} 冯天佑¹ 孙雯君¹ 陈联¹ 王星辉² 赵澜¹

(1. 兰州空间技术物理研究所 真空技术与物理全国重点实验室 兰州 730000; 2. 西北民族大学 电气工程学院 兰州 730000)

Theoretical Analysis and Simulation Verification of the Influence of Radio Frequency Power Electrical Parameters on the Performance of Quadrupole Mass Spectrometer

LI Xingyan¹, CHENG Yongjun^{1*}, FENG Tianyou¹, SUN Wenjun¹, CHEN Lian¹, WANG Xinghui², ZHAO Lan¹

(1. National Key Laboratory on Vacuum Technology and Physics, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000, China;

2. Northwest Minzu University, College of Electrical Engineering, Lanzhou 730000, China)

Abstract The demand for quadrupole mass spectrometers in various industries is continuously increasing. China has gradually started research on high-precision quadrupole mass spectrometers, thus putting forward higher requirements for the performance of radio frequency (RF) power supplies. Based on the theory of quadrupole electric fields and the influencing factors of electrical parameters, the ion optical simulation software SIMION was used to model and simulate the electric field motion and ion trajectories for different electrical parameters. The simulation results show that under the given simulation parameters, increasing the bias voltage can reduce the ion incident energy, thereby improving the resolution to a certain extent. However, due to the greater influence of the fringe field on large-mass ions, the pass rate of large-mass ions decreases significantly. Increasing the power supply frequency can improve the resolution of the quadrupole mass spectrometer, but it will deteriorate the instrument sensitivity. At the same time, the high frequency will lead to an increase in the corresponding voltage, increasing the manufacturing difficulty of the power supply. Increasing the DC/RF ratio will reduce the ion pass rate and improve the resolution. However, due to the non-linearity of the stability region under the same DC/RF ratio, the resolution of large-mass numbers is significantly worse than that of small-mass numbers. In actual production, different DC/RF ratios may need to be considered to meet the requirements. The above results provide theoretical support for the development and application of RF power supplies.

Keywords Quadrupole mass filter, Radio frequency power electrical parameters, Simulation of SIMION, Ion permeability, Resolution ratio

摘要 四极质谱计在各行业的需求量不断加大, 中国也逐步开始高精度四极质谱计研究, 因此对射频电源性能提出更高要求。基于四极电场以及电参数影响因素理论, 使用离子光学仿真软件 SIMION 针对不同电参数对电场运动以及离子轨迹进行了建模与仿真分析。仿真分析结果表明, 在给定的仿真参数下, 增大偏置电压可以减小离子入射能量, 从而对分辨率有一定改善, 但由于大质量数离子受边缘场影响更大, 因此大质量数离子通过率下降明显; 增大电源频率可以提高四极质谱计分辨率, 但会使得仪器灵敏度变差, 同时高频会使得对应电压升高, 增加电源的制造难度; 提高直交比会减小离子通过率, 提高分辨率, 但在同一直交比下由于稳定区域的非线性, 使得大质量数分辨率相对小质量数会明显变差, 实际生产中可能需考虑不同的直交比来达到要求。以上结果为射频电源研制与使用提供了理论支撑。

关键词 四极滤质器 射频电源电参数 SIMION 仿真 离子通过率 分辨率

收稿日期: 2025-03-27

基金项目: 甘肃省首席科学家负责制项目 (23ZDKA016)

* 联系人: E-mail: chyj750418@163.com

中图分类号: TH843

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202503017

近年来,随着空间宇航探测、国家重大科学装备、半导体工业、军事技术、食品安全、公共安全、生命科学等^[1-6]各技术领域的不断向前发展,四极质谱计因其四极杆结构简单,没有磁场加入,没有磁滞效应的特点,具有体积小、灵敏度高、质量轻、扫描响应速度快,容易和其它谱仪串联,适合不同的离子源等多种优点因而被广泛应用。

而目前中国在四极质谱计的需求方面仍主要依赖进口,国内市场被国外的生产厂家所占据,同时国内对高性能四极质谱计的研制起步较晚,尤其缺乏对高精度小型化四极质谱计的研制,而高精度的四极质谱计对射频电源电参数提出了更高的要求。

本文基于兰州空间技术物理研究所的高精度四极质谱计研制项目,对电参数对质谱计性能影响因素进行理论研究,并采用有限差分网格计算软件 SIMION 对射频电源电参数的影响进行了仿真研究。本文的结果可以对射频电源研制提供参考。

1 理论与建模

1.1 四极场理论

在四极质谱仪里,质量分析器堪称核心部件,它由射频电源与四根圆形极杆连接构成。当检测样品离子化进入质量分析器后,在射频电源特定的电参数作用下,不同质荷比的离子会呈现出特定的运动特征,借此便能分析出特定离子的质荷比属性。四极杆的机械结构由四根金属极杆对称排列构成,处于对角线上的极杆通过金属导线相互连接,进而形成两组彼此独立的电极系统,如图 1 所示。

设坐标如图 1 示,以四极杆轴向为 z 方向,以施加正电压 ϕ_0 的相对两杆为 x 方向,以施加负电压 $-\phi_0$ 的

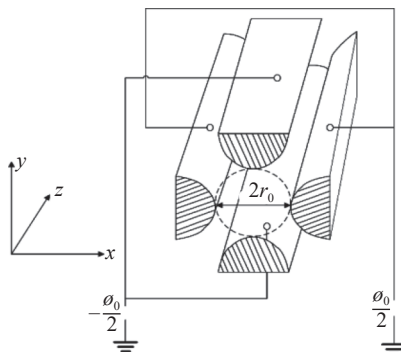


图1 四极杆电极结构

Fig. 1 Quadrupole electrode structure

相对两杆为 y 方向。四极杆之间的电位分布规律为:

$$\phi(x, y, z) = \phi_0 \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (1)$$

式中 ϕ 为任意 z 轴方向点 (x, y) 的电位,离子沿 z 轴进入四极场,受到电场力作用,运动方程为:

$$\begin{aligned} \frac{d^2x}{dt^2} - \frac{2Q}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t)x &= 0 \\ \frac{d^2y}{dt^2} - \frac{2Q}{mr_0^2}(U + V \cos \omega t)y &= 0 \\ \frac{d^2z}{dt^2} &= 0 \end{aligned} \quad (2)$$

式中 m 为离子质量, r_0 为四极场半径, Q 为电荷量, U 为直流电压, V 为射频电压幅值, ω 为角频率,等于频率的倒数。由式(2)知在 z 方向,粒子不受电场力影响。同时, x 和 y 方向的运动彼此独立。对式(2)的一些参数做一变换,令:

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{\omega t}{2} \\ a &= \frac{8QU}{m\omega^2 r_0^2} \\ q &= \frac{4QV}{m\omega^2 r_0^2} \end{aligned} \quad (3)$$

得到离子运动微分方程为:

$$\frac{d^2u}{d\xi^2} + (a + 2q \cos \xi)u = 0 \quad (4)$$

该方程称为 Mathieu 方程,在四极杆质量分析器中, a 和 q 属于无量纲参数,它们分别与施加在极杆上的直流电压 U 以及交流电压 V 成正比。离子要实现稳定运动,前提是 a 值和 q 值均处于相应的稳定区域内。离子运动的稳定条件如图 2(a)所示,只有当 a 和 q 的取值同时处于 x 方向与 y 方向都稳定的重叠区域时,离子位移随时间的变化才不会发散。在实际工程应用里,四极杆质量分析器一般就工作在这一重叠区域当中,如图 2(b)所示。

由于四极杆电场区域的对称性,通常选取图 2(b)中 $a > 0$ 的区域来研究,如图 3 所示,该区域称为“稳定三角形”,也被称为第一稳定区。

当设定 $a/q = 2U/V = K$ (K 为常数),稳定图上能够得到一条斜率为 K 的直线,此直线被称作质量扫描线。当取某一常数 K 值,使其与稳定区相交,随着 a 和 q 的值沿着比例 K 在质量扫描线上变动,若 a 和 q 值处于稳定区内,那么相应地,质量分别为 m_1 、 m_2 、 m_3 的离子将依次能够稳定通过质量分析器。

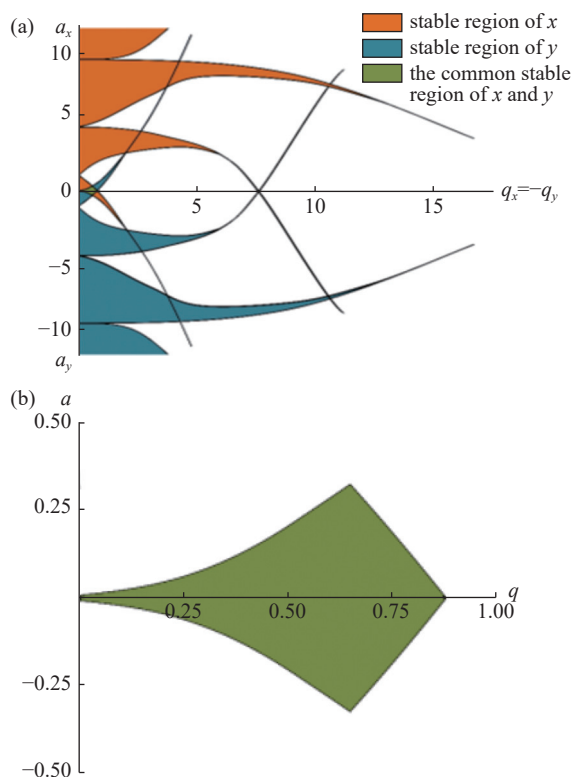


图2 Mathieu 方程稳定图。(a)稳定区域,(b)常用稳定区域
Fig. 2 Stability diagram of the Mathieu equation. (a) Stability region, (b) commonly used stable region

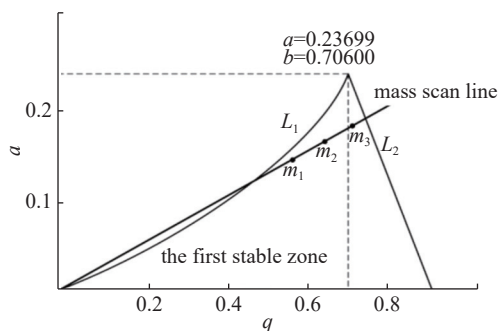


图3 Mathieu 方程第一稳定区域
Fig. 3 The first stability diagram of the Mathieu equation

1.2 模型建立

本次仿真分析使用 SIMION 软件。SIMION 是一款广泛应用于带电粒子光学系统模拟的软件,尤其在静电场和射频电场系统的设计与研究中具有重要地位^[7]。SIMION 的核心功能是模拟带电粒子在电场中的运动轨迹。用户可通过设置电极几何形状、电压参数及粒子初始条件(如位置、速度、电荷量等),快速计算电场分布并生成粒子运动轨迹的可视化结果。同时提供势能阵列(Potential Array, PA)的可视化界面,实时显示电场分布和粒子轨迹。

用户可通过工作台(Workbench)界面进行参数调试和结果分析。SIMION 软件在四极质谱计(Quadrupole Mass Spectrometer, QMS)的研发和优化中具有重要作用,其仿真能力主要集中在四极杆滤质器(Quadrupole Mass Filter)的电场分布、离子运动轨迹及稳定性分析等方面。

本次仿真模型可分为三部分,分别为入口端,长度为 15 mm(含四极滤质器一段长度 10 mm);四极杆滤质器部分,长度为 94 mm;出口端,长度为 20 mm(含四极滤质器一段长度 10 mm),三段连接形成一个四极质量分析器系统,总模型长度 129 mm,四极杆部分长度 114 mm。如图 4 所示。

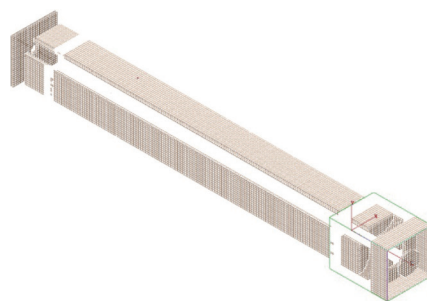


图4 四极质谱计仿真模型
Fig. 4 Simulation model of quadrupole mass spectrometer

2 电参数影响分析

2.1 理论分析

2.1.1 偏置电压性能影响理论分析

偏置电压主要影响离子入射能量,根据动能定理有:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (5)$$

式中 E 为离子入射能量, m 为离子质量, v 为离子速度,因此入射能量越大,离子速度越快,也就意味着离子通过分析场的时间减少,从而所经历的射频周期数减少,而离子通过分析场时所射频周期数与分辨率的关系如式(6)^[8]所示:

$$N \approx \sqrt{\frac{M}{\Delta M}} \quad (6)$$

式中 N 为周期数, M 为离子质量数, ΔM 为分辨率,因此周期数减少意味着分辨率变差,给定电参数条件下不同入射能量所对应的分辨率如表 1 所示。

由表 1 可知施加偏置电压可以改善分辨率,要获得 0.5 amu 的分辨率,入射能量需在 10 eV 左右。

表 1 不同入射能量分辨率

Tab. 1 Resolution at different incident energies

序号	入射能量/eV	分辨率/ ΔM
1	10	0.29
2	30	1.06
3	50	1.77
4	70	2.01
5	90	2.58
6	110	3.16
7	130	3.73

2.1.2 电源频率性能影响理论分析

在质谱图上, 当相邻的两个峰都表现得非常尖锐时, 它们之间的相互干扰会很小, 从而容易区分, 如图 5 所示。相反, 如果这些峰都很宽且平缓, 那么它们之间就可能发生混淆。分辨率是用来衡量质谱分析器区分不同质荷比离子能力的一个指标。对于某一特定质量 M 的离子, 如果测得的峰宽为 ΔM (以原子质量单位计算), 那么 ΔM 的数值就可以直接用来评估分辨能力。具体来说, ΔM 越小, 表明分辨能力越高。这里的 ΔM 被称为绝对分辨本领^[9]。

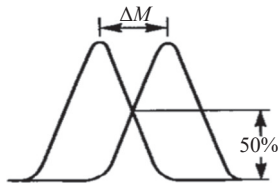


图5 分辨率示意图

Fig. 5 Resolution schematic diagram

仪器分辨率受到复杂的多种因素影响^[10], 如图 6 所示。交流电压的频率、杆长和杆径的增加都会提高分辨率, 其中杆长和频率的增加使离子在四极杆质量分析器中的运动周期数变大, 分辨率更高; 加速电压提高, 离子的轴向速度增大, 将会缩短离子运动的周期数, 使分辨率降低。在现有的仪器下, 四极杆物理部分以及引出极加速电压已经确定, 即极杆长度、极杆半径、加速电压指标不变, 因此可以认为交流电压频率与分辨率正相关, 可通过寻找最佳频率控制参数来达到质谱计的分辨率要求。

2.1.3 电压直交比性能影响理论分析

当射频电源的频率确定后, 其电压范围主要影响四极质谱计的质量数范围。四极电场由交替四极交流电场叠加到恒定直流场上构成, 如式(7):

$$\phi_0 = U + V \cos \omega t \quad (7)$$

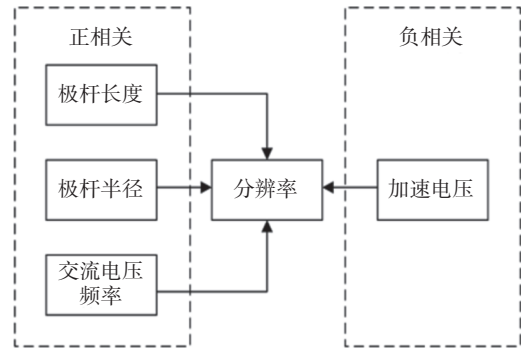


图6 分辨率与四极质量分析器的参数关系

Fig. 6 The relationship between resolution and quadrupole mass analyzer

其中, U 为直流电压, V 为射频交流电压的幅值, ω 为射频电压的角频率。考虑马绍方程及稳定区域, 当 $a=0.237$ 且 $q=0.706$ 时, U/V 值等于 0.168, 其中 $U/V=a/(2q)$ 。通过保持 U/V 比的恒定, 并逐步且协调地增加 U 和 V 的值, 可以实现不同质量离子的依次分离, 并引导它们到达离子检测器。这一过程中, 不同质量的离子会按顺序产生相应的质谱扫描线, 从而形成扫描质谱图。这种方法能够精确地识别和区分不同质量数的离子。

对于离子质量为 M 的稳定区, 扫描线斜率越小, ΔM 越大, 通过的离子范围就越大, 则质量为 M 的离子分辨率越小; 提高扫描斜线率, 则分辨率会提高^[9]。

2.2 仿真结果与讨论

四极质谱计性能主要由灵敏度和分辨率来衡量, 灵敏度主要体现质谱计检测低浓度样品的能力, 通常由离子流强度除以测试压强表示, 离子流强度受离子传输效率影响, 在本次仿真中即为离子通过率; 分辨率区分相邻质量数的能力, 在本次仿真在本中采用 ΔM 为 50% 的半峰宽所用的质量数来表示质谱计的分辨率。仿真模型参数设定如表 2 所示。

表 2 仿真参数

Tab. 2 Please insert table here

参数	数值	物理含义
r_0/mm	4	场半径
r/mm	$1.1487r_0$	四极杆半径
L/mm	114	四极杆长度
f/MHz	2.5	交流电压频率
d_i/mm	1	离子初始位置与入口孔距离
$\beta/(\circ)$	5	离子初速度与轴线最大夹角
E/eV	10	离子初始动能

2.2.1 偏置电压对于质谱计性能影响

离子源引出极电压为 130 V, 因此若不减速离子能量为 130 eV, 过高的离子能量可能会使得离子速度过快从而未经过四极场充分筛选, 导致质谱计性能变差。

设定电源频率为 2.5 MHz, 直交比为 $0.99 \times 0.168 = 0.166$, 偏置电压分别设定 0, 20 V, 40 V, 60 V, 80 V, 100 V, 120 V 对氮气分子进行仿真, 得到通过率和分辨率结果如下 7 所示。

由图 7(a)与图 7(b)仿真结果可以观察到通过设置偏置电压降低氮气分子的入射能量虽然使得通过率降低, 但可以使得分辨率大大提高, 因此可以施加偏置电压对所筛选的离子进行减速, 针对全量程 0–200 amu, 设置偏置电压为 0, 20 V, 40 V, 60 V 进行仿真, 得到通过率与分辨率如下图 8 所示。

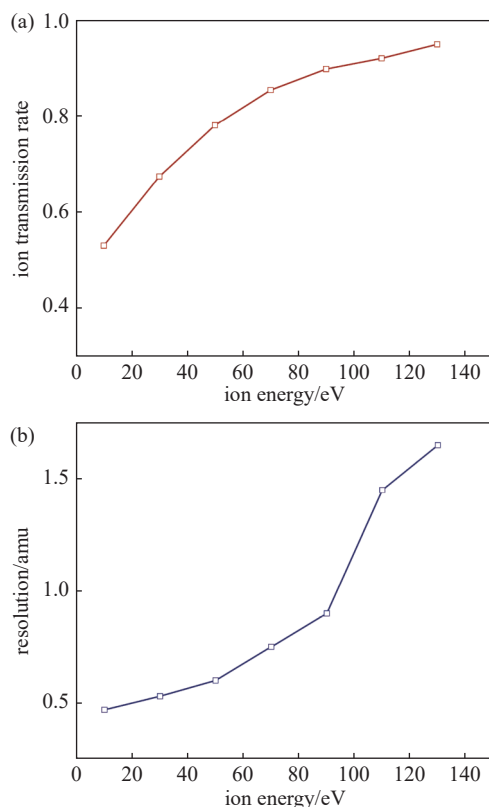


图7 氮气分子在不同入射能量下的仿真结果。(a)通过率, (b)分辨率

Fig. 7 Simulation results of nitrogen molecules under different incident energies. (a) Ion transmission rate, (b) resolution

由图 8(a)可知施加偏置电压减速后小质量数离子通过率低, 随着质量数增大, 通过率增大, 到 28–40 amu 区间时通过率最大, 之后随着质量数增大通

过率反而降低。这是因为当入射能量是定值时小质量数的离子具有较大的初始速度, 这些离子进入边缘场可能被反射, 甚至暂时被困在边缘场中。与低质量离子相比, 这些边缘场对高质量离子的影响更大, 低质量离子具有更高的速度, 因此在边缘场区域的停留时间更短。如果离子在该边缘场区域停留超过 3 个 RF 周期, 则其速度分量和位移会受到影响, 以至于进入四极滤质器的传输率显著衰减, 因此通过率先升后降, 降低入射能量也会使得转折点前移。由图 8(b)可知施加偏置电压减速后在全量程对分辨率有所改善, 这是因为离子入射能量降低使得离子速度减慢, 在四极杆中所经历的时间变长, 能够更加充分的被筛选, 使得分辨率大大改善。

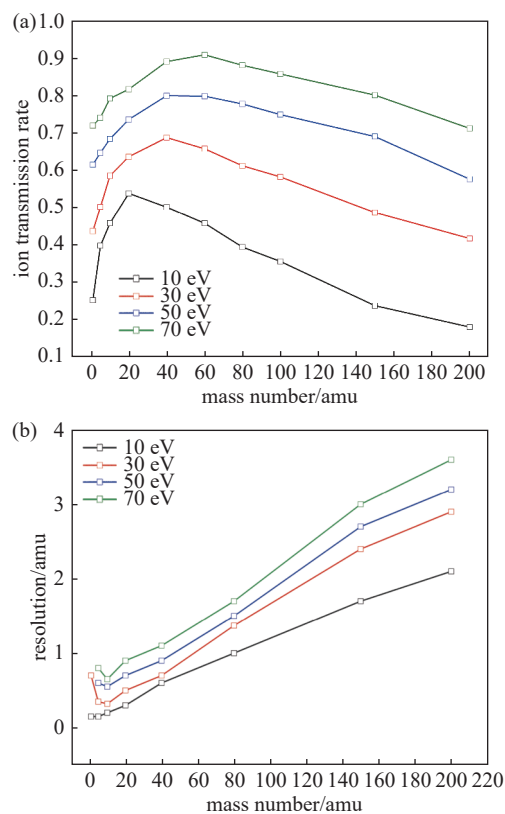


图8 不同偏置电压下离子仿真结果。(a)通过率, (b)分辨率
Fig. 8 Simulation results of ions under different bias voltages.

(a) Ion transmission rate, (b) resolution

2.2.2 频率对于质谱计性能影响

固定偏置电压为 120 V, 即离子入射能量为 10 eV, 直交比为 $0.99 \times 0.168 = 0.166$, 分别设置交流电压频率为 2 MHz, 2.25 MHz, 2.5 MHz, 2.75 MHz, 3 MHz, 分别测试通过率以及分辨率, 得到结果如图 9 所示。

由图 9(a)可知增大电源频率可以一定程度上

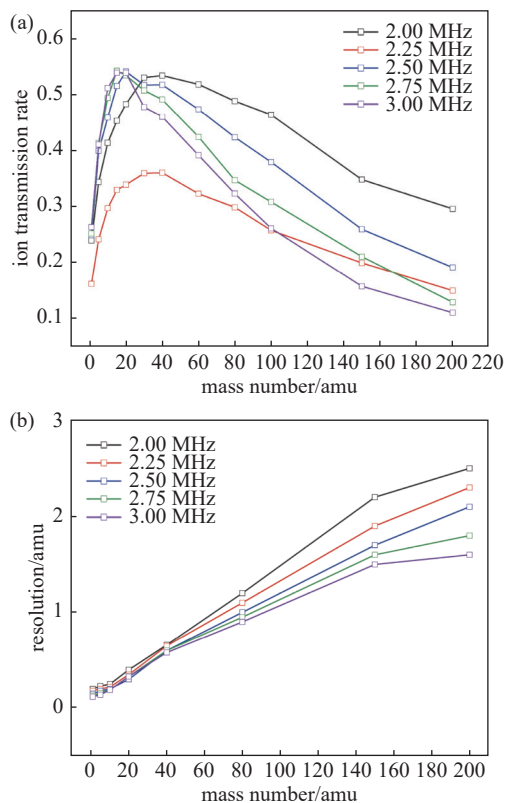


图9 不同频率电压离子仿真结果。(a)通过率, (b)分辨率
Fig. 9 Simulation results of ions under different frequencies.
(a) Ion transmission rate, (b) resolution

提高小质量数的离子通过率, 却对大质量数的通过率有显著降低作用, 这是因为当射频频率提高时, 电场变化加快。小质量数离子由于质量较小, 更容易在提高射频频率后维持运动轨迹达到稳定, 能够稳定地在四极场中运动, 从而有较高的通过率通过四极杆到达检测器。而大质量数离子由于质量较大, 因此在四极场中难以跟随快速变化的电场, 轨迹失稳的风险增加, 因此轨迹更易偏离, 最终容易与四极杆碰撞而被拦截, 导致通过率下降。于此同时, 由图 9(b) 知电源频率增加在全量程对分辨率有所改善, 在其他条件不变的情况下, 频率增加使得周期时间变短, 在离子轴向速度一定的条件下使得离子在四极场中所经历的周期数变多, 因此分辨率变好。在实际生产中射频频率过高会导致仪器的检测灵敏度降低, 同时由于频率升高使得同一种离子被筛选的交流电压与直流电压进一步提高, 增大了射频电源的制造难度, 不易集成, 因此需要选择适当的频率进行工作。

2.2.3 直交比对于质谱计性能影响

固定偏置电压为 120 V, 即离子入射能量为

10 eV, 频率为 2.5 MHz, 分别设置直交比为 0.161, 0.163, 0.165, 0.166 分别测试通过率以及分辨率, 如图 10 所示。

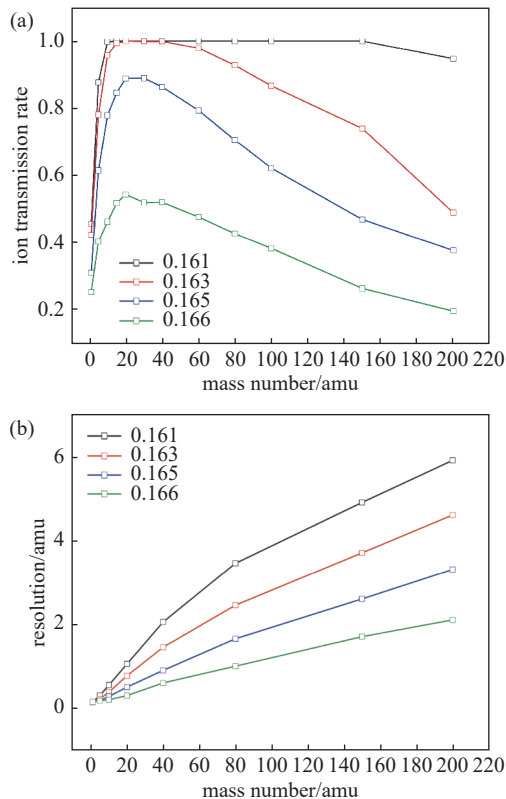


图10 不同直交比下离子仿真结果。(a)通过率, (b)分辨率
Fig. 10 Simulation results of ions under different U/V . (a) Ion transmission rate, (b) resolution

由图 10(a) 可知, 随着直交比从 0.161 提升到 0.166, 离子通过率显著下降, 100% 通过区间由 (10–150) amu 逐渐缩减为 0, 小质量数通过率由 100% 下降约 70%, 大质量数通过率下降约 80%, 这是因为提高直交比使得扫描线以上的稳定区域减小, 通过离子数减少, 从而通过率降低。由图 10(b) 可知提高直交比对分辨率有显著提高, 尤其对大质量数段的分辨率改善明显, 这是因为稳定区域非线性, 大质量数对应的稳定区域更大, 因此同一斜率的扫描线下, 大质量数分辨率显著不如小质量数, 该现象在 2.2.1 节与 2.2.2 节的分辨率测试中也存在, 即相同电参数下大质量数分辨率远不如小质量数分辨率。0.161 直交比与 0.166 相比, 40 amu 的分辨率仅提高了 1.4 个质量数, 但 200 amu 的分辨率提升了 4 个质量数, 因此在实际测试中需要考虑到大质量数分辨率变差的情况, 可能需要采用不同的直交比从而达到分辨率要求。

3 结论

本文对四极质谱仪离子光学透镜系统的理论与质谱仪性能影响因素进行了研究,并采用SIMION软件进行了仿真实验分析与验证,得到了如下结论:

(1) 针对四极杆添加偏置电压可以降低离子的入射能量,对离子有减速作用,但也同时降低了离子的通过率,大质量数离子受边缘场影响通过率下降明显,于此同时添加偏置电压可以起到提高分辨率的作用。

(2) 射频电源频率越高仪器的灵敏度会变差,但分辨率会提高,但过高的频率会增加电压值,增大射频电源的制造难度,同时对射频电源稳定性要求更高。

(3) 提高直交比全量程离子通过率均有下降,但可以显著提高分辨率,由于稳定区域的非线性,同一直交比下大质量数的分辨率会变差,在实际测试中可能需要采用不同的直交比使得分辨率达标。

参 考 文 献

- [1] Hoffmann E D, Stroobant V. Mass spectrometry: principles and applications (3rd edition)[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2007
- [2] Dong M, Cheng Y J, Sun W J, et al. Study on miniature magnetic sector mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(2): 154–162 (董猛, 成永军, 孙雯君, 等. 小型磁偏转质谱计研究 [J]. *质谱学报*, 2021, 42(2): 154–162 (in Chinese))
- [3] Ellis S R, Brown S H, Panhuis M I H, et al. Surface analysis of lipids by mass spectrometry: more than just imaging[J]. *Progress in Lipid Research*, 2013, 52(4): 329–353
- [4] Wesdemiotis C. Multidimensional mass spectrometry of synthetic polymers and advanced materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(6): 1452–1464
- [5] Raad M D, Koper K, Deng K, et al. Mass spectrometry imaging-based assays for aminotransferase activity reveal a broad substrate spectrum for a previously uncharacterized enzyme[J]. *Journal of Biological Chemistry*, 2023, 299(3): 102939
- [6] Kong J Q, Meng X S, Shang Y H, et al. Identification of chemical components in *Taraxacum kok-saghyz* rosin and investigation of mass spectrometric fragmentation pathways[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2022, 43(3): 278–286 (孔佳琦, 孟宪双, 尚宇瀚, 等. 青胶蒲公英化学成分鉴定及质谱裂解规律研究 [J]. *质谱学报*, 2022, 43(3): 278–286 (in Chinese))
- [7] Forbes M W, Sharifi M, Croley T, et al. Simulation of ion trajectories in a quadrupole ion trap: a comparison of three simulation programs[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1999, 34(12): 1219–1239
- [8] Feng T Y. Study on the Design and performance of a wide mass number range quadrupole mass spectrometer[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Physics, 2023: 32 (冯天佑. 宽质量数范围四极质谱计设计及性能研究 [D]. 兰州: 兰州空间技术物理研究所, 2023: 32 (in Chinese))
- [9] Wang Y Z, Chen X. Vacuum technology (2nd edition)[M]. Beijing: Beijing University Press, 2007: 410–427 (王欲知, 陈旭. 真空技术 (第二版)[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2007: 410–427 (in Chinese))
- [10] Ma Z. Research on RF power control system of quadrupole mass analyzer for ICP-MS mass spectrometer[D]. Yantai: Yantai University, 2024: 15 (马政. ICP-MS 质谱仪用四极杆质量分析器射频电源控制系统研究 [D]. 烟台: 烟台大学, 2024: 15 (in Chinese))