

# 次级四极杆离子传输系统仿真分析与工程设计

张鑫<sup>1</sup>, 尹吉帆<sup>1</sup>, 文武<sup>1</sup>, 杨欣雨<sup>2</sup>, 张群<sup>1</sup>, 王立田<sup>1</sup>,  
杨凯<sup>1</sup>, 周永帅<sup>1</sup>, 吴兴科<sup>1</sup>

(1. 安徽皖仪科技股份有限公司, 安徽 合肥 230000; 2. 中国科学技术大学化学物理系, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 本研究针对次级四极杆离子传输系统, 结合流体力学与离子光学仿真, 系统分析了气流分布、边缘场及运行参数对离子传输性能的影响。流体力学仿真结果表明, 四极杆内部气流整体平稳, 但入口与出口区域存在显著的速度变化; 离子光学仿真结果表明, 截断式四极杆入口产生轴向电势振荡, 幅度随传输四极杆(Q0)与前端静电透镜(iq0)间距增加而增强, 当间距  $d < 0.476r_0$  时, 可有效抑制振荡与边缘场渗透; 硬球碰撞模型表明, 增加 iq1 电压绝对值可显著提高离子  $x$  方向动能, 减小发散并改善聚焦, 传输效率保持在 84%~89%; 不同质荷比离子的传输模拟结果表明, 离子传输性能由通过率与聚焦水平共同决定, Q0 射频幅值分压区间设定在一级质量分析器(Q1)射频幅值的 0.57~0.85 倍时整体性能最佳。本研究可为次级四极杆的结构设计与运行条件优化提供理论依据与工程参考。

**关键词:** 四极杆; 离子传输; 计算流体力学; 离子光学; 边缘场效应;  $q$  值优化

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2026)02-0175-12

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0118

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0118

## Simulation and Engineering Design of a Secondary Quadrupole Ion Transmission System

ZHANG Xin<sup>1</sup>, YIN Ji-fan<sup>1</sup>, WEN Wu<sup>1</sup>, YANG Xin-yu<sup>2</sup>, ZHANG Qun<sup>1</sup>, WANG Li-tian<sup>1</sup>,  
YANG Kai<sup>1</sup>, ZHOU Yong-shuai<sup>1</sup>, WU Xing-ke<sup>1</sup>

(1. Anhui Wanyi Technology Co., Ltd., Hefei 230000, China;

2. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** In this study, the secondary quadrupole ion transmission system was investigated, focusing on its design and optimization using computational fluid dynamics (CFD) and ion optics simulations. The primary aim is to elucidate the effects of airflow distribution, fringe field penetration, and operating parameters on ion transmission performance, which is crucial for improving the efficiency and resolution of mass spectrometry systems. The CFD simulations revealed that the airflow within the quadrupole system is generally stable, although significant velocity variations are observed in the inlet and outlet regions. These variations affect the overall transmission efficiency and ion trajectory. Ion optics simulations highlighted the role of the truncated quadrupole entrance in generating axial potential oscillations, whose amplitude increases as the distance between the transmission quadrupole (Q0) and the front electrostatic lens (iq0) widens. Notably, when this distance is kept below  $0.476r_0$ ,

oscillations and fringe field penetration can be effectively suppressed, thereby improving ion stability and reducing transmission losses. The inclusion of a hard-sphere collision model further demonstrated that increasing the absolute value of the  $iq_1$  voltage can markedly enhance ion kinetic energy in the  $x$ -direction, reduce beam divergence, and improve focusing efficiency. The transmission efficiency remains within 84%-89% under various conditions. The performance of ions with different mass-to-charge ratios ( $m/z$ ) was also simulated, revealing that the ion transmission performance was collectively determined by both ion throughput and focusing quality. The optimal performance was achieved when the  $Q_0$  radio frequency amplitude was set between 0.57 and 0.85 times that of the first-stage quadrupole mass spectrometer ( $Q_1$ ), thus balancing both ion focusing and transmission efficiency. These findings provide a solid theoretical foundation and engineering insights for optimizing the structural design and operational conditions of secondary quadrupole ion transmission systems. The results obtained from this study are notable for enhancing the sensitivity and stability of mass spectrometry systems. However, the current simulations focus primarily on ion transmission behavior and neglect some real-world factors, such as space charge effects and non-ideal conditions. Future work should investigate these factors and extend the model to more complex multi-stage ion optics systems. Experimental validation is also crucial to confirm the simulation results and translate these findings into practical applications for advanced mass spectrometry systems. In conclusion, this study not only quantitatively identifies key parameters for optimizing secondary quadrupole ion transmission systems but also provides practical guidelines for their design and operation. It emphasizes the importance of controlling the distance between electrostatic lenses and quadrupoles to mitigate fringe field effects, which is vital for improving ion transmission stability. These insights will be valuable for engineers and researchers working to enhance the performance of mass spectrometric instruments.

**Key words:** quadrupole; ion transmission; computational fluid dynamics; ion optics; fringe field effect;  $q$ -value optimization

四极杆离子传输系统是现代质谱仪的关键组成部分,在多级质谱分析中承担着离子导引、动能匹配和空间聚焦的重要功能,其性能直接影响质谱仪的信号强度、分辨率及灵敏度<sup>[1-2]</sup>。次级四极杆位于离子传输线路的中段,连接前级离子导引系统与后级质量分析器,离子在该区域受复杂气流与交流电场共同作用进行传输,在保证高效传输的同时,需维持离子束的能量和空间分布一致,以减少碰撞损失和信号衰减<sup>[3]</sup>。

尽管现有的四极杆设计和传输系统已被广泛应用于质谱分析,但其性能仍受到诸多因素的影响,尤其是气流环境、边缘场效应和电极参数等。已有研究表明,四极杆入口的边缘场可能会对低速离子产生较强的径向加速,导致其偏离稳定轨道而损失<sup>[4-6]</sup>;背景气体与离子的多次碰撞会改变离子速率和方向,甚至引发反向运动<sup>[7]</sup>;

电极直流偏置、电极间距以及射频电压幅值等结构与运行参数的变化会显著影响离子轨迹、传输效率和聚焦性能<sup>[8-9]</sup>。然而,这些因素的相互作用往往缺乏系统性优化,导致现有传输系统在某些条件下存在性能瓶颈。

目前,已有的仿真和优化方法主要集中于单一因素的分析,如气流、边缘场或电极参数。如何在复杂气流环境下优化电场配置、如何精确调整电极参数以平衡离子传输效率和聚焦效果,通过数值仿真对气流环境、电场特性及运行参数的影响规律进行综合评估是实现高效稳定离子传输的关键。流体力学仿真已被广泛用于获取质谱系统内部气压与流速分布,可为离子光学建模提供精确的背景条件<sup>[10-12]</sup>;离子光学仿真则可结合电极结构与偏置条件,模拟离子在三维空间中的运动轨迹及其在不同条件下的传输表

现<sup>[13-15]</sup>。二者结合能够有效揭示气流与电场的协同作用机制,并为结构优化和运行参数选择提供定量依据。

本工作以次级四极杆离子传输系统为研究对象,结合流体力学仿真与离子光学仿真,系统分析气流分布、边缘场特性及关键运行参数对离子传输性能的影响。研究范围涵盖电极间距对边缘场渗透深度和轴向离子振荡的作用规律,关键电压对离子平均速度、聚焦截面积及传输效率的调控特性,以及不同质荷比离子在不同射频电压条件下的通过率与聚焦性能变化。

## 1 实验部分

### 1.1 流体力学仿真

本研究使用流体力学仿真软件 ANSYS Fluent 对次级四极杆离子传输系统的流体动力学行为进行数值模拟,通过构建流体仿真模型,分析系统内气压和流速分布,为后续离子光学仿真提供背景参数。

#### 1.2 流体力学仿真几何模型建立

次级四极杆离子传输系统流体力学仿真模型示于图 1a,包括外部流体以及次级离子导引系统内部流体,关键组件包括静电透镜 iq0、传输四极杆 Q0、法兰盘、分子泵以及静电透镜 iq1。

**1.2.1 网格划分** 采用基于体积划分的方法对模型进行非结构式三角形网格划分,网格单元尺寸为 5 mm。将 iq0、iq1 区域进行网格细化处理,网格单元尺寸为 0.1 mm,整体网格划分结果示于图 1b。

**1.2.2 物理参数及边界条件设置** 流体介质设置为理想气体,流体边界条件为压强边界条件。

其中, iq0 为压强的入口,压强为 110 Pa;压强的出口为 iq1 出口和分子泵出口,压强分别为 0.000 4 和 0.8 Pa。内部流体壁面设置为稀薄气体部分滑移壁面。整体边界条件示于图 1c。

**1.2.3 初始化求解** 本研究选用基于密度的稳态求解器进行计算,建立层流流体仿真模型,并选择隐式算法,采用 Roe-FDS 通量格式。初始化后,使用“patch”设置将外部环境赋值为大气压,迭代次数设为 1 500 次。

### 1.3 离子光学仿真

使用 SIMION 软件结合气压模型对次级离子传输系统中的离子飞行轨迹进行数值模拟。

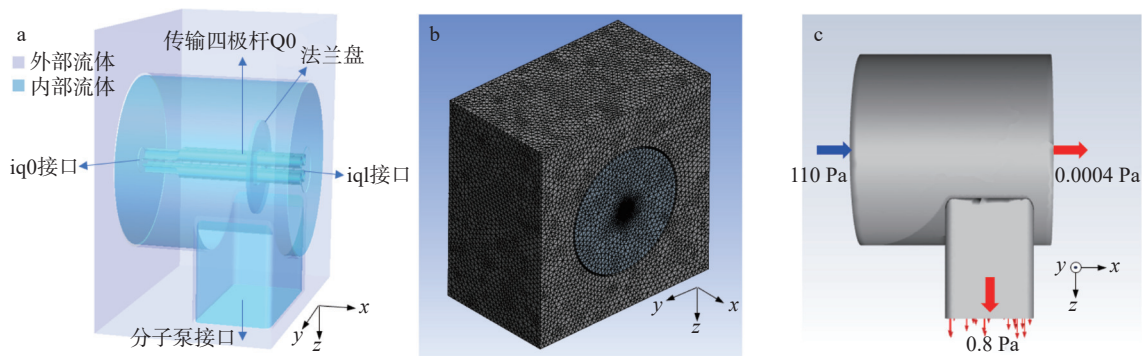
**1.3.1 离子光学仿真几何模型建立** 次级四极杆离子传输系统离子光学几何模型与四极杆截面关键尺寸参数分别示于图 2a、2b。在离子光学仿真中,仅构建电极模型,包括 iq0、Q0、法兰以及 iq1。其中,关键尺寸参数 iq0 孔径 1.6 mm、Q0 长度 125 mm、iq0 孔径 1.4 mm;四极杆截面关键尺寸参数  $\varphi$  为 9.6 mm、 $r_0$  为 4.20 mm、仿真精度为 0.1 mm/gu。

在探究 iq0 与 Q0 的距离及 Q0 形状对边缘场的影响时,为节省仿真计算资源,并提高仿真精度至 0.05 mm/gu,仅构建 iq0 与 Q0 组合模型, Q0 长度为 12 mm, iq0 与 Q0 的距离定义为  $d$ 。

**1.3.2 电极电压设置** 次级四极杆离子传输系统各电极均被施加偏置电压, Q0 被施加射频电压,其中射频电压幅值表示为:

$$V = \frac{m\omega^2 r_0^2}{4e} q \quad (1)$$

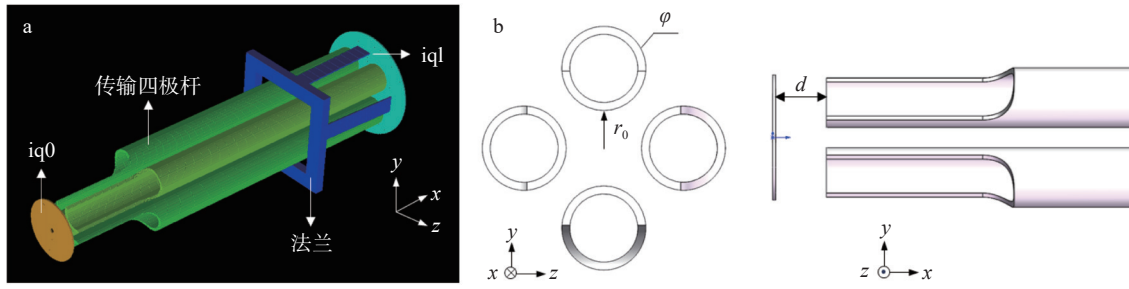
式中,  $m$  为离子质量,  $\omega$  为射频电压角频率,  $r_0$  为四极杆场半径,  $e$  为离子所带电荷,  $q$  为四极杆射



注: a. 几何模型; b. Fluent 网格划分结果; c. Fluent 边界条件

图 1 流体力学仿真模型

Fig. 1 Fluid mechanics simulation model



注: a. 次级离子传输系统几何模型; b. 传输四极杆关键尺寸示意图

图2 离子光学仿真模型

Fig. 2 Ion optics simulation model

频电压振幅调制参数。本实验中,各参数设置列于表1。

表1 电压相关参数设置

Table 1 Voltage parameters setting

参数 Parameter	数值 Value
静电透镜iq0偏置电压/V	-10
传输四极杆Q0偏置电压/V	-10
静电透镜iq1偏置电压/V	-14
法兰偏置电压/V	0
传输四极杆Q0射频电压频率/MHz	1.2
马修方程参数 $q$	0.706

**1.3.3 背景气体设置与硬球模型求解** 本研究使用硬球(hard sphere, HS)碰撞模型计算离子与背景气体碰撞,该模型假设离子与气体分子之间的相互作用为理想弹性碰撞。

碰撞频率 $Z$ 表示为:

$$Z = \sigma n c \quad (2)$$

式中, $\sigma$ 为碰撞截面, $n$ 为单位体积的气体分子数, $c$ 为离子和背景气体的平均相对速度。其中,背景气体速度服从Maxwell-Boltzmann分布。

离子碰撞背景气体的平均自由程表示为:

$$\lambda = c_{\text{ion}} \frac{1}{Z} = (c_{\text{ion}}/c)/(\sigma n) \quad (3)$$

结合理想气体方程可得到:

$$PV = nRT \quad (4)$$

离子和背景气体的平均相对速度 $c$ 表示为:

$$c = \iiint_V |c_{\text{ion}} - c_{\text{gas}}| f(c_{\text{gas}}) dc_{\text{gas}} \quad (5)$$

式中, $f$ 是三维Maxwell-Boltzmann分布,表示为:

$$f(c_{\text{gas}}) = (A/\pi)^{3/2} \exp(-Ac_{\text{gas}}^2) \quad (6)$$

$$A = m_{\text{gas}}/(2kT) \quad (7)$$

其中, $k$ 为玻尔兹曼常数, $T$ 为卡尔文温度。

将式(5)代入式(4),整理可得:

$$c = \bar{c}_{\text{gas}} ((s + (2s)^{-1}) \frac{\sqrt{\pi}}{2} \text{erf}(s) + \frac{1}{2} \exp(-s^2)) \quad (8)$$

该式可近似为:

$$c \approx \sqrt{c_{\text{ion}}^2 + c_{\text{gas}}^2} \quad (9)$$

其中,气体平均速度表示为:

$$\bar{c}_{\text{gas}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \frac{2}{\sqrt{A\pi}} \quad (10)$$

气体中位数速度表示为:

$$c_{\text{gas}}^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (11)$$

将 $s$ 定义为:

$$s = c_{\text{ion}}/c_{\text{gas}}^* = a\sqrt{A} \quad (12)$$

由式(7)可知,当离子速度趋于0时,相对速度趋于背景气体平均速度;当离子速度无穷大时,相对速度趋于离子速度。

当离子与气体发生碰撞时,背景气体的速度分布并不严格遵循Maxwell-Boltzmann分布,其真实速度分布更复杂,可表示为:

$$p(c_{\text{gas}}) \propto |c_{\text{ion}} - c_{\text{gas}}| f(c_{\text{gas}}) \quad (13)$$

其中, $p$ 是1个气体分子以给定的速度与离子发生碰撞的概率。由式(13)可知,碰撞概率与相对速度成正比;此外,气体分子密度越大,碰撞概率越大。式(13)右侧积分后表示为:

$$p(c_{\text{gas}}) \propto \iint |c_{\text{ion}} - c_{\text{gas}}| f(c_{\text{gas}}) dS_{yz} \quad (14)$$

整理后得:

$$p(c_{\text{gas}}) \propto \exp(-Ac_{\text{gas}}^2) (2\sqrt{Ac_x} + \sqrt{\pi} \exp(Ac_x) \cdot (1 - \text{erf}(\sqrt{Ac_x}))) \quad (15)$$

其中,

$$c_x = (c_{\text{gas}x} - c_{\text{ion}x})^2 \quad (16)$$

式(14)的左侧是高斯函数,右侧是关于 $c_{\text{gas}x}$ 的函数,使整个表达式偏离了高斯分布。该模

型的核心思想是通过拒绝方法应用 Maxwell-Boltzmann 分布处理该碰撞分布。

本研究将流体力学仿真结果中压强与  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的流速导出, 并构建线性插值网格, 随后将其转换为 SIMION 可读的 PA 电极文件格式。

**1.3.4 离子定义** 本研究中, 离子定义条件设为离子个数 1 000; 相对分子质量 609 u; 电荷为 +1; 离子初始速率为 0.3 mm/ $\mu$ s, 初始位置圆心为 (0.5、17.3、17.3 mm), 法向量为  $x$  轴, 直径为 0.3 mm 的圆分布。在探究 iq0 与 Q0 距离及 Q0 形状对边缘场的影响时, 离子定义条件设为离子个数 1; 相对分子质量 609 u; 电荷为 0; 离子初始速率为 0.3 mm/ $\mu$ s, 初始位置圆心为 (0.5、17.3、17.3 mm)。

## 2 结果与讨论

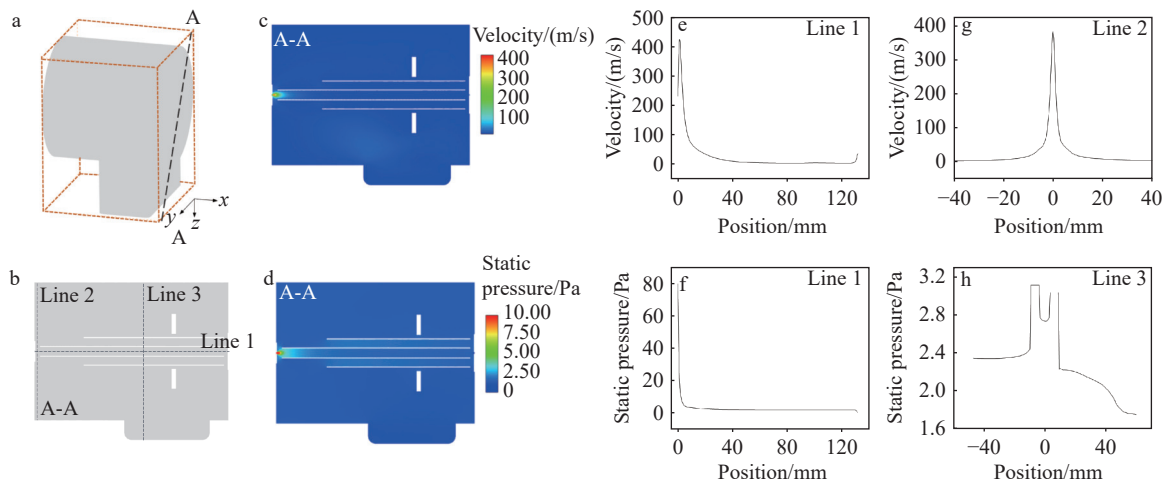
### 2.1 流体仿真

本研究选取次级四极杆离子传输系统关键截面 A-A 以及截面上直线 1、2、3 用于流体力学结果分析, 示意图示于图 3a、3b。A-A 截面速度分布示于图 3c, 可以发现, 在 iq0 与 Q0 区域之间, 气流速度显著增加, 出现超声速流动, 随后速度迅速衰减。在四极杆内部, 大部分区域内气流速度接近于零, 表明该区域内流动较平稳; 接近 iq1 出口区域时, 由于压强骤降, 气流速度再次显著增加, 呈加速趋势。计算得到 A-A 截面压强分布示于图 3d。沿四极杆轴向方向, 压强逐渐下降, 至四极杆中段区域降至约 1 Pa; 随后, 在

iq1 出口区域, 静压出现显著突降, 最终降低至约 0.000 4 Pa, 呈明显的梯度变化特征。提取直线 1 速度与压强分布分别示于图 3e、3f。在 iq0 与 Q0 之间, 气流速度先增加后迅速下降, 在四极杆中间区域及后端速度基本降为 0, 在靠近 iq1 区域, 由于气压突降导致速度增加。沿直线 2 的流速示于图 3g, 在四极杆轴心处速度最大, 沿两边呈对称衰减, 衰减趋势先迅速降低, 而后基本趋于零。沿直线 3 的压强示于图 3h, 压强在四极杆杆内达到最大, 当达到分子泵抽口时, 该区域持续有流体被抽走, 因此气压沿抽口不断下降, 但未下降至设置边界条件 0.8 Pa, 主要是因为该直线位于 A-A 截面, 且边缘处并不在分子泵抽口边缘。

### 2.2 离子光学仿真

**2.2.1 边缘场效应分析** 传输四极杆入口处的非理想边缘场会显著影响离子传输效率和质量范围, 低速离子进入边缘场后会得到较大的径向加速度, 从而导致离子损失。本研究通过 SIMION 仿真, 分析了 Q0 与 iq0 的间距  $d(0、0.119r_0、0.476r_0、0.833r_0、1.19r_0、1.55r_0、1.905r_0)$  及四极杆结构对边缘场渗透深度的影响, 为工程设计提供了参考。比较了 2 种 Q0 结构: 一种是实际加工设计的截断四极杆 (简称 Q0A), 其前端截断主要用于满足结构装配的空间需求; 另一种是完整中空圆柱形四极杆 (简称 Q0B)。2 种 SIMION 电极模型结构分别示于图 4a、4b。



注: a. 次级离子传输系统 A-A 截面示意图; b. 提取 A-A 截面示意图; c. A-A 截面内部流体速度分布; d. A-A 截面内部流体压强分布; e. 直线 1 的速度分布; f. 直线 1 的压强分布; g. 直线 2 的速度分布; h. 直线 3 的压强分布

图 3 次级离子传输系统流体力学仿真结果

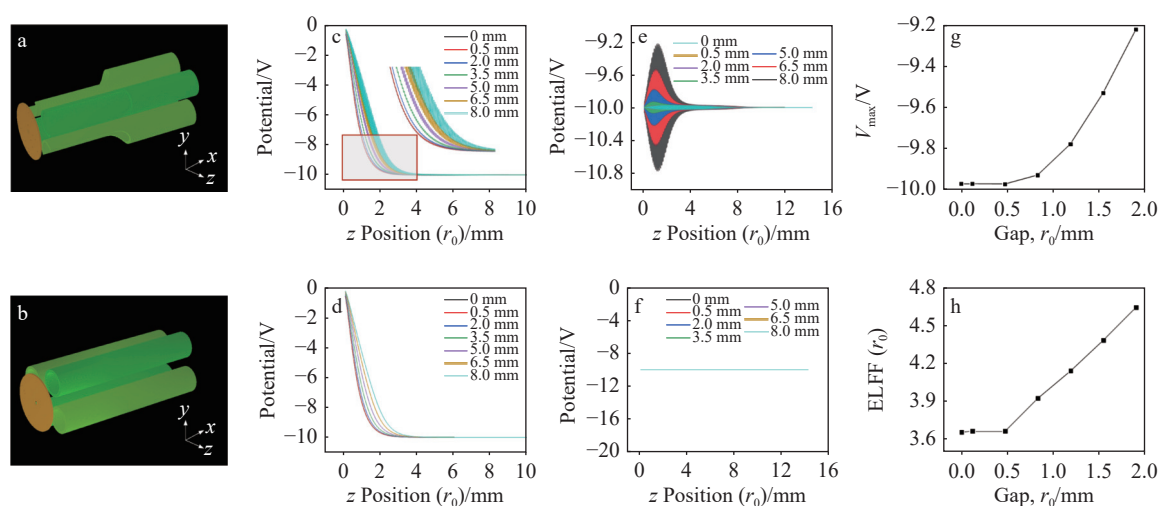
Fig. 3 Computational fluid dynamics simulation results of the secondary ion transport system

在  $iq_0$  与  $Q_0$  之间存在轴向电势差 ( $iq_0$  偏置 0 V,  $Q_0$  偏置 -10 V) 时,  $Q_0A$  的轴向电势随距离增加逐渐下降至  $Q_0$  偏置电压, 但下降过程中伴随明显振荡, 且振荡幅度随  $iq_0$  与  $Q_0$  间距的增加而增强, 同时边缘场渗透深度随间距增加而加深, 示于图 4c。振荡的产生可理解为截断结构导致局部电场畸变, 使离子在边缘区域受到非对称的径向力, 从而在轴向方向产生振荡电势分布。相比之下,  $Q_0B$  的轴向电势变化趋势与  $Q_0A$  相似, 但曲线中未出现振荡, 表明振荡主要源于前端结构截断, 而非电势差本身, 示于图 4d。2 种结构中均观察到边缘场渗透深度随间距增加而加深的现象, 这种边缘场可能在短程内起到一定的聚焦作用, 但更主要的效应是加剧离子向电极壁的偏转, 从而降低透过率。其中, 低速离子在边缘场中停留时间更长, 积累的径向动量更大, 因此受影响更大; 高速离子则更易“穿透”畸变区, 损失相对较小。对于大质量离子, 由于其速度较低, 更易受到边缘场的径向排斥, 从而在实际仪器中表现为高  $m/z$  离子的信号强度衰减和检测质量上限的降低。

当  $iq_0$  与  $Q_0$  等势 (均为 -10 V) 时,  $Q_0A$  仍表现出显著的轴向电势振荡, 振荡幅度随着间距增大而增强, 示于图 4e, 其振荡趋于稳定的位置与四极杆前端截断长度基本一致, 进一步验证了振

荡的结构来源。本研究定量评估了不同  $iq_0$  与  $Q_0$  间距对轴向电势振荡幅度的影响, 结果示于图 4g。可以看出, 当间距小于  $0.476r_0$  时, 振荡幅度变化极小; 而当间距超过  $0.476r_0$  后, 振荡幅度随间距增加呈近似指数增长。因此, 在实际工程设计中, 应将该间距控制在  $0.476r_0$  以内, 以有效抑制振荡对离子传输的影响。在相同条件下,  $Q_0B$  的轴向电势保持恒定, 与偏置电压一致, 无振荡现象, 示于图 4f。将电势达到稳定值的 0.1% 定义为等效边缘场长度, 结果示于图 4h。可见, 当  $iq_0$  与  $Q_0$  间距小于  $0.476r_0$  时, 边缘场深度变化较小; 当间距超过  $0.476r_0$  时, 边缘场深度呈近似线性增加; 当间距为  $1.905r_0$  时, 边缘场深度达到  $4.64r_0$ , 占整个四极杆长度的 16.7%。这是由于边缘场随着间距增大沿轴向渗透更深, 使离子在进入主四极杆前已受到较长距离的径向加速效应, 从而延长了边缘场作用范围<sup>[4]</sup>。

综上,  $Q_0A$  的振荡主要源于前端截断导致的局部电场畸变, 而边缘场深度随间距增加而加深。低速离子在边缘场中停留时间较长, 易积累径向动量而偏转至电极表面壁, 从而造成传输损失。仿真结果表明, 将间距控制在  $0.476r_0$  以内, 即使采用截断结构, 振荡幅度和边缘场深度仍可保持在可接受范围, 从而保证离子传输性能。这为实际工程中采用  $Q_0A$  提供了可靠的设计依



注: a.  $Q_0A$  电极模型; b.  $Q_0B$  电极模型; c. 不同间距下  $iq_0$  为 0 V 时  $Q_0A$  的轴向电势; d. 不同间距下  $iq_0$  为 0 V 时  $Q_0B$  的轴向电势; e. 不同间距下  $iq_0$  为 -10 V 时  $Q_0A$  的轴向电势; f. 不同间距下  $iq_0$  为 -10 V 时  $Q_0B$  的轴向电势; g. 不同间距下  $iq_0$  为 -10 V 时  $Q_0A$  的轴向电势最大值; h. 不同间距下  $iq_0$  为 0 V 时  $Q_0B$  的等效边缘场长度

图 4 次级离子传输系统边缘场效应分析

Fig. 4 Analysis of fringe field effects in the secondary ion transport system

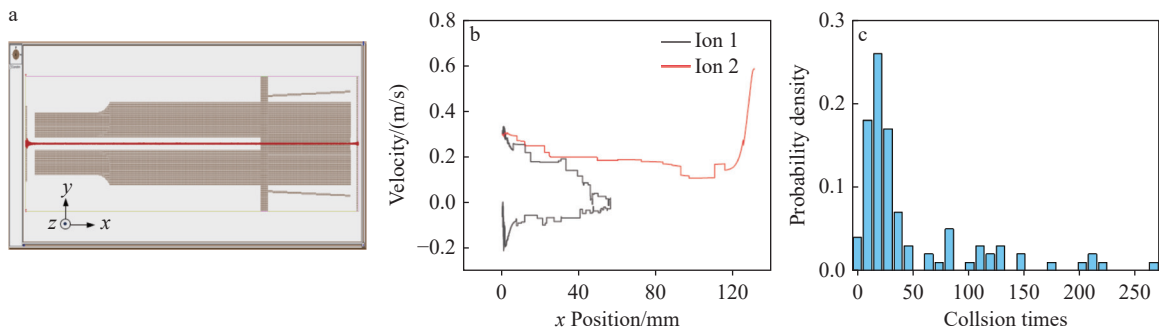
据,同时也强调了间距优化在抑制边缘场影响中的关键作用。

**2.2.2 次级四极杆中离子传输行为及电压参数影响** 利用流体力学仿真计算得到的流场数据,并结合 HS 碰撞模型,本研究模拟了 1 000 个离子在次级四极杆传输系统中的飞行轨迹,示于图 5a。在该系统中,离子运动主要呈现 2 类情况:部分离子顺利通过四极杆到达 iq1,另外部分离子则在 iq0 发生碰撞。

2 个典型离子的轴向速度变化示于图 5b。1 号离子在多次碰撞后速度逐渐减小,并在  $x=60$  mm 处降至 0,随后发生反向运动,最终撞击

iq0,反映了碰撞随机化对低速离子的显著影响。相比之下,2 号离子碰撞次数较少,速度减慢,在 Q0 末端受气流加速和电势降低作用而恢复加速,顺利到达 iq1。

本研究对 1 000 个离子的碰撞次数进行统计分析,结果示于图 5c。可知,绝大多数离子的碰撞次数集中在 0~50 次,呈近似正态分布;少部分离子在系统中往复折返,碰撞次数明显增加,最终撞击 iq0。这表明离子在次级四极杆中的传输行为受气流和碰撞随机化的共同影响,低速离子在局部区域易发生反向运动,而整体传输仍遵循气流方向。



注: a. 离子在  $x$ - $y$  平面的飞行轨迹; b. 随机离子沿四极杆轴向  $x$  方向的速度; c. 离子的碰撞次数

图 5 次级四极杆中离子传输行为与碰撞次数统计

Fig. 5 Ion transport behavior and collision statistics in the secondary quadrupole

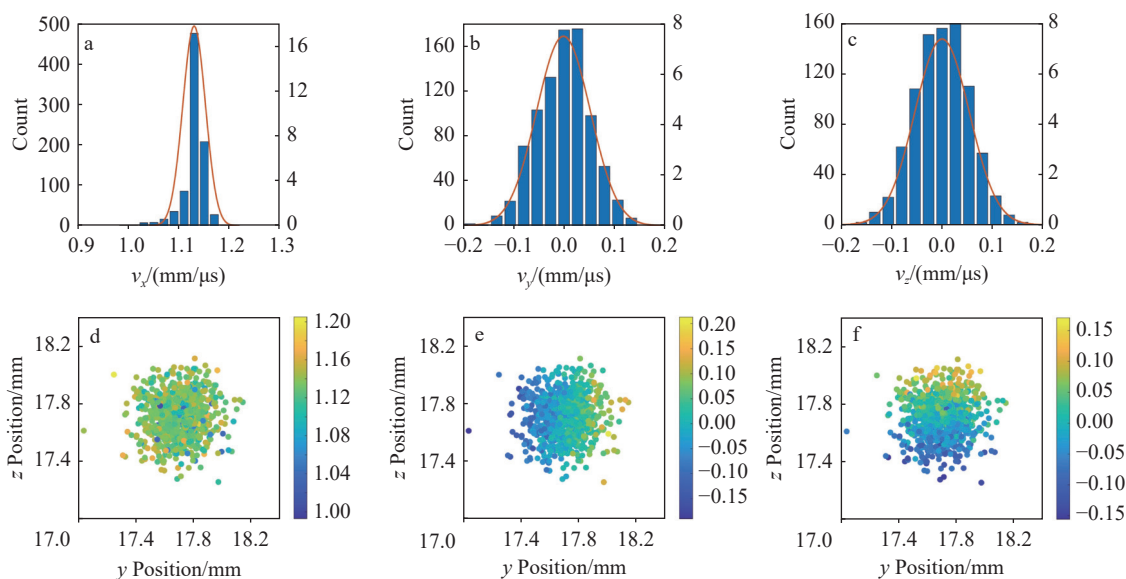
本研究绘制了到达 iq1 的离子在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的速度分布以及在  $y$ - $z$  平面的映射关系,示于图 6。离子在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的速度分布特征示于图 6a~6c。可见, $x$  方向速度 ( $v_x$ ) 呈单峰集中分布在 0.9~1.3 mm/ $\mu$ s 区间,峰值位于 1.10~1.15 mm/ $\mu$ s,对应计数约 500,表明离子在  $x$  方向具有高度一致的定向运动特性。相比之下, $y$  方向 ( $v_y$ ) 与  $z$  方向 ( $v_z$ ) 的速度分布均位于 -0.2~0.2 mm/ $\mu$ s 范围内,呈对称双峰形态,峰值约为  $\pm 0.5$  mm/ $\mu$ s,且正负速度区间的计数密度相近,反映出离子在这 2 个方向上主要进行双向振荡运动,其分布趋势接近正态分布。

离子在  $y$ - $z$  平面的速度空间分布情况示于图 6d~6f。 $v_x$  的空间映射(图 6d)显示,离子主要集中于  $y=17.2\sim 18.2$  mm、 $z=17.2\sim 18.2$  mm 的中心区域,其中颜色梯度范围为 1.02~1.20 mm/ $\mu$ s,表明该区域  $v_x$  较高,与图 6a 中的峰值区间一致;边缘区域速度略低,表明速度大小与空间位置呈

正相关。 $y$  方向 ( $v_y$ ) 与  $z$  方向 ( $v_z$ ) 的空间映射(图 6e、6f)呈均匀弥散分布,颜色梯度范围分别为 -0.15~0.20 mm/ $\mu$ s 和 -0.15~0.15 mm/ $\mu$ s,且正负速度值在空间上无明显方向性偏倚,分别与图 6b、6c 的对称分布特征相吻合,表明离子在这 2 个方向上的运动具有较强的空间随机性。

综上,离子在  $x$  方向表现出显著的定向高速运动特性,而在  $y$ 、 $z$  方向则以低速、双向的振荡运动为主;此外, $x$  方向速度与离子在  $y$ - $z$  平面上的位置存在显著关联性,中心区域速度更高且分布更集中。

本研究进一步探讨了 iq1 电压(-14~-10 V)对离子沿  $x$  方向平均速度、聚焦截面积及离子传输效率等关键参数的调控规律。结果显示,离子平均速度随 iq1 电压绝对值的减小(电压由 -14 V 升至 -10 V)从 1.2 mm/ $\mu$ s 降至 0.2 mm/ $\mu$ s,呈显著的负二次平方下降趋势,符合  $Uq=1/2 mv^2$  的理论关系式,示于图 7a。这一结果表明,降低 iq1 电



注: a、b、c 分别为  $v_x$ 、 $v_y$ 、 $v_z$  在 iq1 平面的分布; d、e、f 分别为  $v_x$ 、 $v_y$ 、 $v_z$  在  $y$ - $z$  平面的分布

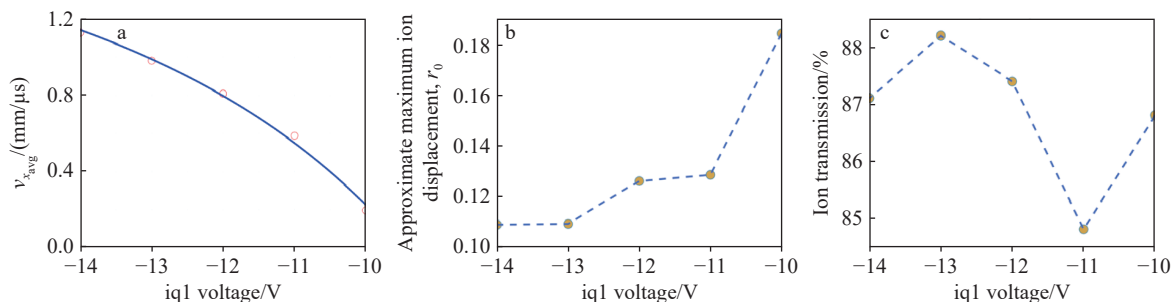
图 6 离子到达 iq1 截面后在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  方向的速度分布以及在  $y$ - $z$  平面的映射关系

Fig. 6 Distributions of ion velocities in the  $x$ ,  $y$  and  $z$  directions at the iq1 cross section, and their projections onto the  $y$ - $z$  plane

压可显著抑制离子在  $x$  方向的定向动能,这主要源于电场强度减弱导致的加速效应下降。iq1 平面分布最大半径(图 7b)在 iq1 电压  $-14 \sim -12.5$  V 区间保持稳定(约  $0.11r_0$ ),当电压升至  $-11$  V 时缓慢增至  $0.13r_0$ ,随后迅速上升,并在  $-10$  V 达到峰值  $0.18r_0$ 。该趋势表明,低电压条件下离子束的聚焦效果最优,可能与此区间内电场梯度对离子的径向约束能力最强有关。在不同电压下,离子传输效率未呈现显著的单调变化趋势,整体维持在  $84\% \sim 89\%$  之间,示于图 7c。由于测试过程中离子数量较大,且需要考虑离子间的相互作用力,可能在任一电压下出现局部极值。综合来看, iq1 电压及其与动能的匹配关系对离子束性能具有重要影响,实际应用中需选取兼具适当动

能与良好空间约束的电压条件,以降低离子与电极的碰撞损失。

2.2.3 基于  $q$  值的离子传输特性分析 通过计算得到不同质荷比离子在不同  $q$  值下通过四极杆的离子数、通过 iq1 的离子数以及通过 iq1 离子束的最大分布半径(以  $r_0$  倍数表示),结果列于表 2。在不同  $q$  值条件下,通过 iq1 的离子数比通过四极杆的离子数少,主要由于离子离开四极杆后失去径向射频约束,离子束斑迅速膨胀,导致部分离子在进入 iq1 之前偏离接受范围。在低质荷比离子( $m/z$  200)中,随着  $q$  值增加,通过四极杆与 iq1 的离子数均呈先升后降的趋势,并在  $q \approx 0.3$  处达到峰值。整个  $q$  值范围内,离子通过 iq1 的最大通过率仅为  $54.9\%$ 。对于中等质



注: a. 不同 iq1 电压下  $v_x$  平均速度; b. 不同 iq1 电压下离子在 iq1 平面分布最大半径; c. 不同 iq1 电压下离子传输效率

图 7 iq1 电压对离子传输特性及聚焦性能的影响

Fig. 7 Effect of iq1 voltage on ion transport characteristics and focusing performance

表2 不同质荷比离子的传输性能

Table 2 Transmission performance of ions with different mass-to-charge ratios

质荷比 $m/z$	$q$ 值 $q$ -Value	通过四极杆离子数 Ions passing quadrupole	通过iq1离子数 Ions passing iq1	iq1平面分布最大半径 Maximum ion displacement $r_0$ /mm
200	0.1	532	293	0.1816
	0.2	537	452	0.1839
	0.3	567	549	0.1871
	0.4	489	482	0.1732
	0.5	485	481	0.1743
	0.6	436	435	0.1690
	0.7	384	383	0.1815
	0.8	324	319	0.1822
609	0.1	922	819	0.1837
	0.2	938	934	0.1768
	0.3	897	897	0.1612
	0.4	896	896	0.1358
	0.5	868	868	0.1324
	0.6	839	839	0.1158
	0.7	775	775	0.1146
	0.8	689	689	0.1190
1200	0.1	991	967	0.1792
	0.2	991	991	0.1701
	0.3	992	992	0.1442
	0.4	986	986	0.1174
	0.5	980	980	0.1240
	0.6	983	983	0.1080
	0.7	949	949	0.0955
	0.8	883	883	0.1079
2000	0.1	1000	991	0.1798
	0.2	1000	1000	0.1410
	0.3	1000	1000	0.1293
	0.4	1000	1000	0.1194
	0.5	998	998	0.1032
	0.6	997	997	0.1004
	0.7	992	992	0.0959
	0.8	963	963	0.1008

荷比离子( $m/z$  609),其透过趋势与低质荷比离子相似,但整体透过率显著提高。这主要归因于其较大的质量在相同射频电压(RF)条件下受到的径向加速度更小,从而更易保持稳定的包络轨道。数据表明,在 $q=0.2$ 时,iq1的最大透过率即可达到93.4%。随着质荷比进一步增大(如 $m/z$

1 200、2 000),离子在整个 $q$ 值范围内均表现出接近100%的传输效率。这些高质荷比离子在四极杆内的运动处于稳定区深处,并且在出射后由于动量相对更大、径向发散更慢,从而降低了在飞行段中的损失,仅在最高 $q$ 区域可观察到轻微的透过率下降。总体而言,不同 $m/z$ 离子随 $q$ 值

变化的传输行为反映了四极杆质量过滤器中典型的稳定性区域特征:轻离子最敏感,其通过率对 $q$ 的依赖更强;而重离子处于更深的稳定区,在更宽的 $q$ 区间内保持高通过率。这一结论与前文关于边缘场效应的结果看似矛盾,实则反映了不同主导因素下的物理机制差异:边缘场研究基于理想真空条件,而在实际系统中, iq0 出口与 Q0 入口存在高速复杂气流。轻离子在气流作用下更易发生碰撞并偏离轨迹,从而被阻挡在 iq0 而无法进入 Q0;而重离子因动量更大,受气流扰动的影响较小,能够更稳定地进入四极杆。这表明在加载气流条件后, iq0 与 Q0 之间气流散射效应对离子通过率的影响强于边缘场效应。值得注意的是, Q0 系统气压相对一级离子导引系统气压降低 300 倍,此时气压基本没有延长离子稳定区边界的能力,当 $q$ 值为 0.908 时,所有离子已无法通过四极杆<sup>[16]</sup>。

离子在四极杆与 iq1 之间的损失揭示了离子束在离开射频束缚后所表现出的固有空间发散行为。需要指出的是,这种发散不仅造成离子数量的损失,还会直接影响离子在后续质量分析器

中的入射条件,而入射条件的稳定性是仪器质量分辨率的关键决定因素之一。当离子束出射角度、横向动量或空间扩展增大时,将导致到达时间展宽、离子轨道偏移及有效包络不匹配,从而降低质量分辨率。不同质荷比离子通过 iq1 的数量与在 iq1 平面分布最大半径的关系示于图 8。整个 $q$ 值范围内,除低质荷比离子( $m/z$  200)在最大半径上表现出波动趋势外,其他质荷比离子的分布最大半径均呈现随 $q$ 值增加而逐渐减小的趋势。然而,即便在高 $q$ 值条件下,所有离子的最大分布半径仍保持在离子初始分布半径( $0.071r_0$ )以上。离子分布半径的减小主要与 2 个因素密切相关:一方面,经过 iq1 后,离子数的减少导致剩余离子之间的相互作用减弱,进而促进离子束流聚焦;另一方面,离子束的整体聚焦程度加深,进一步缩小了分布半径。因此,最佳的 $q$ 值不仅取决于四极杆的离子筛选效果,还需要综合考虑后续透镜系统对离子束的聚焦作用。理想的 $q$ 值应当在保证较高离子通过率的同时,也能通过光学系统保持较小的最大分布半径。对于低质荷比( $m/z$  200)与中等质荷比( $m/z$

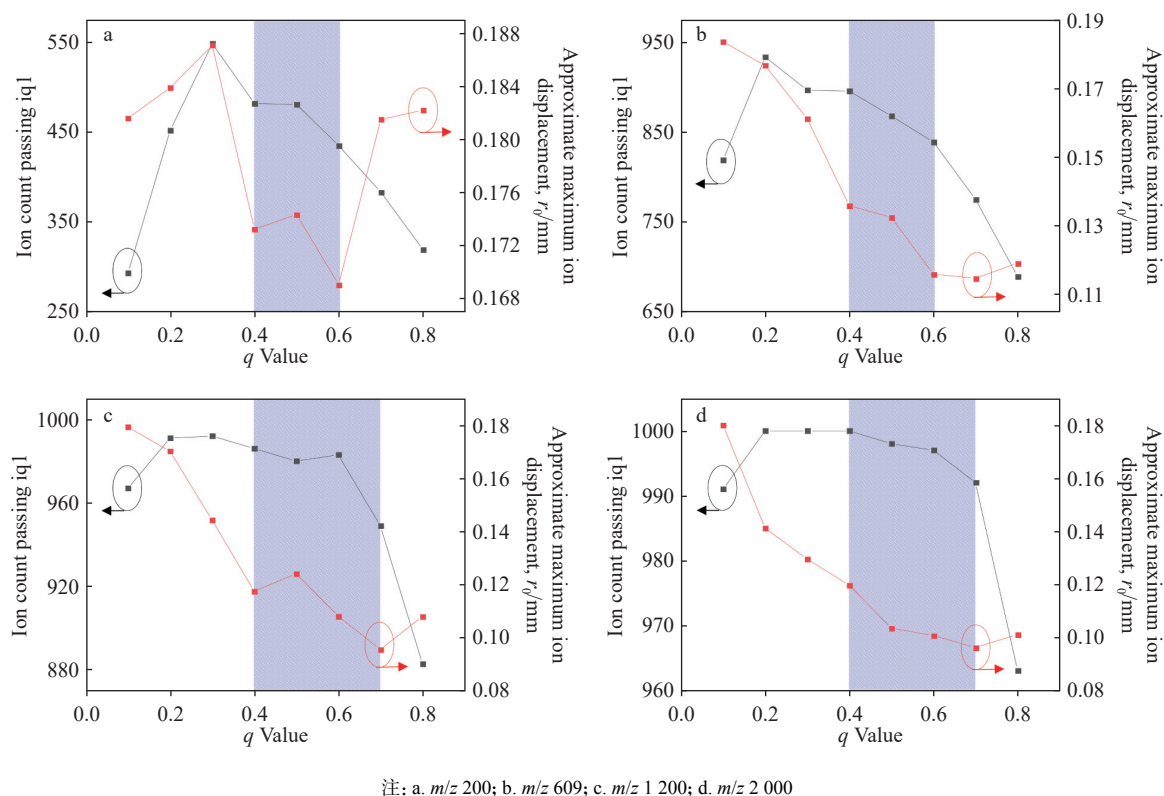


图 8 不同 $q$ 值下,离子在 iq1 平面分布最大半径与传输效率

Fig. 8 Maximum ion distribution radius in the iq1 plane and transmission efficiency at different  $q$  values

609)离子,  $q$  值在 0.4~0.6 范围内能够在较高的离子通过率下有效维持良好的聚焦水平;而随着质荷比的增加(如  $m/z$  1 200、2 000),相应的  $q$  值范围扩展至 0.4~0.7。综合考虑离子聚焦与传输效率,  $q$  值在 0.4~0.6 区间表现出较为优越的性能。在这一范围内,不同质荷比离子均能够在较高透过率的条件下保持较小的最大分布半径,从而实现较高的传输效率与空间聚焦水平。在三重四极杆质谱系统中,离子经过传输四极杆后,首先进入一级四极杆质量分析器(Q1)进行质荷比筛选。为确保 Q1 具有足够的分辨率,通常将 Q1 的  $q$  值设定为 0.706,这一数值优化了离子的选择性和系统的分辨率。在系统设计中, Q0 的射频电压通常通过 Q1 的分压获得。因此,建议将 Q0 与 Q1 的射频电压比保持在 0.57~0.85 范围内,以实现最佳的传输效率与聚焦效果的平衡。

### 3 结论

本研究通过流体力学与离子光学仿真相结合的方法,揭示了次级四极杆离子传输系统中气流分布、电场结构及运行参数对离子传输性能的综合影响机制。结果表明,四极杆内部气流整体平稳,但入口与出口区域存在显著的速度变化,对离子注入过程具有重要影响。截断式四极杆在入口处会产生轴向电势振荡,其幅度随  $iq_0$  与 Q0 间距的增加而增强;当间距控制在  $0.476r_0$  以内时,可有效抑制边缘场渗透与振荡,从而改善离子稳定性。结合硬球碰撞模型进一步表明,  $iq_1$  电压对离子动能、聚焦状态与传输效率具有协同调控作用:  $iq_1$  电压绝对值降低会减弱  $x$  方向动能并导致聚焦减弱,但传输效率整体保持在 84%~89%之间。不同质荷比离子的传输模拟表明, Q0 射频电压与 Q1 的分压比保持在 0.57~0.85 范围时,能兼顾聚焦能力与传输性能。综上,本研究不仅定量揭示了次级四极杆关键结构参数与运行条件的优化规律,也为多级质谱系统的工程设计和性能提升提供了参考。未来可在实验验证的基础上,将模型扩展至更复杂的多级离子光学系统,以进一步提升质谱仪的检测性能。

#### 参考文献:

- [1] JAVAHERI H, SCHNEIDER B B. Ion guide for improved atmosphere to mass spectrometer vacuum ion transfer[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2021, 32(8): 1 945-1 951.
- [2] COOPER-SHEPHERD D A, WILDGOOSE J, KOZLOV B, JOHNSON W J, TYLDESLEY-WORSTER R, PALMER M E, HOYES J B, McCULLAGH M, JONES E, TONGE R, MARSDEN-EDWARDS E, NIXON P, VERENCHIKOV A, LANGRIDGE J I. Novel hybrid quadrupole-multireflecting time-of-flight mass spectrometry system[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2023, 34(2): 264-272.
- [3] COVEY T. Where have all the ions gone, long time passing? Tandem quadrupole mass spectrometers with atmospheric pressure ionization sensitivity gains since the mid-1970s. A perspective[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2025, 39(S1): e9354.
- [4] YANG Q, HUANG Z, ZHAO T, JIN S. Simulation and modeling of quadrupole mass spectrometer fringing fields using SIMION[C]//3rd International Conference on Applied Mathematics, Modelling, and Intelligent Computing (CAMMIC 2023). March 24-26, 2023. Tangshan, China. SPIE, 2023: 72.
- [5] HUNTER K L, McINTOSH B J. An improved model of the fringing fields of a quadrupole mass filter[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1989, 87(2): 157-164.
- [6] CHENG Y P, SHEN C, WU Z X, LI S, LIU Y J, WANG H, CHEN C L. Simulation study of a planar quadrupole mass filter for MEMS mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(2): 100 364.
- [7] JUGROOT M, GROTH C P T, THOMSON B A, BARANOV V, COLLINGS B A, FRENCH J B. Coupled gas and ion transport in quadrupole interfaces[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, 41(2): 025205.
- [8] 冯天佑, 成永军, 陈联, 董猛, 赵澜, 王星辉, 孙雯君. 不同参数四极杆组件宽质量范围性能仿真[J]. *真空科学与技术学报*, 2023, 43(12): 1 003-1 011.  
FENG Tianyou, CHENG Yongjun, CHEN Lian, DONG Meng, ZHAO Lan, WANG Xinghui, SUN Wenjun. Performance simulation of quadrupole assemblies with different parameters over a wide mass range[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2023, 43(12): 1 003-1 011(in Chinese).
- [9] YANG L, GU Y, GONG H, LIU Z L, XIONG X, FANG X. Development and research of the quadrupole mass spectrometry simulation model with the entire ion optics system[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15: 7 510.

- [10] SONG J, ZHANG D, DAI X, HUANG Z, FANG X, TIAN D, JIANG Y. Numerical analysis and quantification of transfer efficiency coupled with capillary and quadrupole ion guide in an API-MS system[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2024, 35(7): 1 497-1 506.
- [11] DU S, JIA H, XU W, ZHAI Y. Field-gradient-focusing ion guide for enhanced transfer efficiency of low-mass ions[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(3): 2 079-2 086.
- [12] WU B, HE X, GUO X, DENG F, SUN H, PAN Y, DUAN Y, ZHAO Z. Double-helix electrode ion funnel: a new ion funnel design with an extended mass range[J]. *Analytical Chemistry*, 2025, 97(3): 1 612-1 619.
- [13] HU R, GUNDLACH-GRAHAM A. Simulation study of digital waveform-driven quadrupole mass filter operated in higher stability regions for high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2024, 38(12): e9753.
- [14] HÄGG C, SZABO I. New ion-optical devices utilizing oscillatory electric fields. IV. Computer simulations of the transport of an ion beam through an ideal quadrupole, hexapole, and octopole operating in the RF-only mode[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1986, 73(3): 295-312.
- [15] 郭琦, 韩琰, 袁翠平, 孙伟, 孙立臣, 孟冬辉, 闫荣鑫. 可实现大质量数检测的四极杆质谱计的关键参数设计及仿真研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2024, 44(12): 1 059-1 066.
- GUO Qi, HAN Yan, YUAN Cuiping, SUN Wei, SUN Lichen, MENG Donghui, YAN Rongxin. Design and simulation of key parameters of quadrupole mass spectrometer for large mass detection[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2024, 44(12): 1 059-1 066(in Chinese).
- [16] 张鑫, 尹吉帆, 杨欣雨, 文武, 张群, 王立田, 杨凯, 吴兴科, 周永帅. 一级离子导引系统多物理场仿真与实验验证[J]. *质谱学报*, 2025, 46(5): 580-590.
- ZHANG Xin, YIN Jifan, YANG Xinyu, WEN Wu, ZHANG Qun, WANG Litian, YANG Kai, WU Xingke, ZHOU Yongshuai. Multiphysics simulation and experimental validation of the primary ion guide system[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2025, 46(5): 580-590(in Chinese).

(收稿日期: 2025-08-29; 修回日期: 2025-12-05)