

## 四极质谱计中电场分布与电极的关系

刘 喜 胡肇恒  
(中国科学院科学仪器厂)

**[摘要]**在四极质谱计中,四极电场的电位分布与仪器的性能密切相关。理想的电位分布是双曲线等位场(本文讨论的是电极之间电位分布的问题,电极形状用其截面外形的相应曲线代表),由于双曲线形状难于加工,许多仪器采用圆电极。为了了解影响电位分布的主要因素,以便指导对电极的加工,本文不仅讨论了截面分别为双曲线和圆电极之间的差异,而且讨论了另外两种结构,它们是一段圆弧加两段切线与一段双曲线加两段切线组成的电极所形成的四极场。计算结果得出结论:四极电场的电位分布主要取决于电极截面曲线上的中心部位一小段区域的几何形状。

在计算圆截面电极的四极电场时,考虑了不同半径屏蔽罩对电场的影响。当屏蔽半径与四极场半径之比大于 3.54 时,屏蔽罩半径的变化对四极电场的电位分布影响不大。

本文还分析了电极的位置误差和电极截面尺寸误差对电场的影响。电极的位置误差比几何尺寸误差对四极场的影响要大得多。另外,它们对电位分布的影响与误差量的正负无关。

### 前 言

四极质谱计的发展已经有了近四十年的历史,早在 1953 年由 Paul 和 Stainwedel 发明了四极质谱计之后,又有许多人对四极质谱进行了不少的研究。起初,四极质谱计中的四极杆采用了比较理想的双曲线形状,由于难于加工,限制了它的使用。后来,由 Dayton 提出了用圆电极代替双曲线电极,并在实验中取得了比较满意的结果。Dayton 提出:如果四极场相对两电极之间的距离为  $2r_0$ ,那么,圆柱电极的半径为  $1.148r_0$ ,后来人们发现半径取  $1.1468r_0$  更合适<sup>[1]</sup>。随后,Denison 又提出四个电极之外再加一个零电位屏蔽罩,当电极半径为  $1.148r_0$  时,屏蔽罩半径以  $3.54r_0$  为好。同时,他还指出,当屏蔽罩半径与四极场半径之比大于 3.54 时,屏蔽罩半径的变化对中心电场的影响甚微。

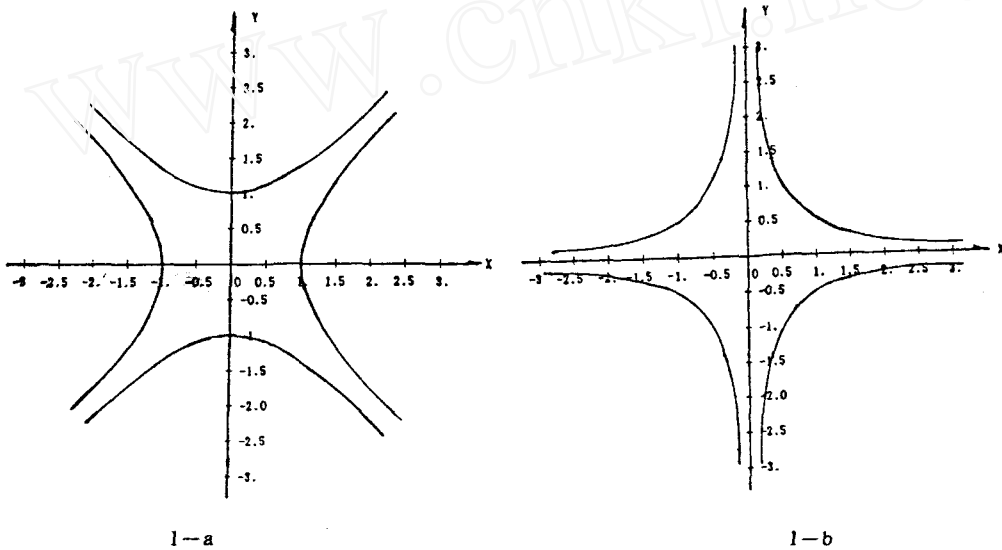
本文对双曲线和圆电极形成的四极场之间的差异进行了计算,还计算了不同半径屏蔽罩对四极场的影响。另外,还对圆弧加切线以及双曲线加切线组合形成的两种电极产生

1990 年 12 月 11 日收

的电位分布进行了分析。从计算结果可以得出结论:影响四极电场分布的主要因素是电极截面曲线上的中心处一小段区域的几何形状。

文章最后讨论了双曲线电极的位置误差以及几何形状误差对电场分布的影响。

## 几种不同形状电极形成的四极电场



四极电场分布的计算是由拉普拉斯方程(见式(1))出发,采用二阶近似有限差分法计算节点处的电位。计算采用超松弛叠代法<sup>[4,5]</sup>。

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} = 1 \quad (1)$$

首先讨论四个理想双曲线电极产生的四极电场,因为四个电极对称于坐标轴,而且对于  $y=x, y=-x$  两条相交直线也对称,所以,只要计算整个电场区域的  $1/8$  就可以了解整个电场的分布情况。

本文中,电位是按正电极电位归一化,几何尺寸按双曲线电极电场半径  $r_0$  归一化。这样,四个电极的几何位置如图 1-a 所示,其方程为

$$x^2 - y^2 = \pm r^2 \quad (2)$$

式中  $r$  为双曲线场的场半径,即两相对电极之间距离的一半。

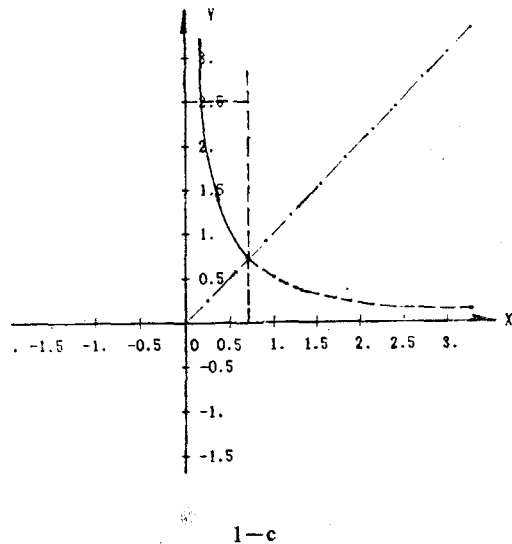


图 1 坐标系与计算区域示意图

为计算方便起见,进行坐标变换,将坐标系逆时针旋转  $\pi/4$ 。如图 1-b 所示。方程变为

$$xy = \pm r^2/2 \tag{3}$$

因此,计算范围为图 1-c 中虚线内区域。

由于归一化处理,理想双曲线电极形成的电场,其内部任意点的电位值由式(4)得到

$$\Phi = 2xy \tag{4}$$

为了与理想双曲线电场进行比较,文章中把所讨论的各种四极场与理想双曲线场之间的差异用参数  $\Delta\Phi$  来表示,见式(5)

$$\Delta\Phi = \sqrt{\sum_{i=1}^N (\Phi - \Phi_0)^2 / N} \tag{5}$$

式中  $\Phi_0$  是由式(4)中得到的理想双曲线场的电位,  $\Phi$  是所计算的某一电场的电位,  $N$  是计算区域内半径为场半径  $r_0$  的圆弧内所包含的节点数。

当我们所计算的电位  $\Phi$  是标准双曲线电极下的电场电位时,  $\Delta\Phi$  就具有了特殊的含义,它表示了叠代计算所得到的双曲线电场与理想双曲线电场之间的差异,我们称它为该情况下的计算固有误差,用  $S$  表示。显然,它同时反映了程序的可靠性与精确度。

在上述情况下得到

$$S = 1.134824 \times 10^{-7}$$

图 2 表示出圆弧段加切线和双曲线段加切线的电极形状。图中①,②,③分别为三个不同的切点高度。线段 T 表示③高度处双曲线段的切线;线段 T' 表示同一高度处圆弧段的切线。本文计算了上述两种情况下几种切点高度的  $\Delta\Phi$  值。

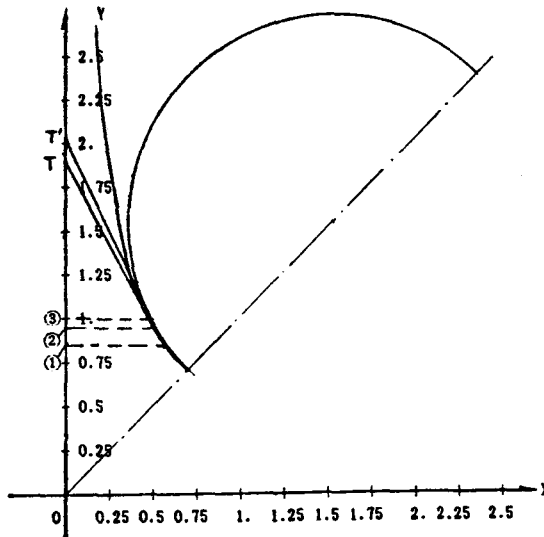


图 2 圆弧段加切线电极与双曲线段加切线电极示意图

表 1 中可以看出,当圆半径为  $1.148r_0$  时,圆弧加不同斜率切线的电极的电场与理想电场的误差  $\Delta\Phi$  的变化不显著,而双曲线段加不同斜率切线的电极的结果变化较大。如果

切点高度相同,双曲线段加切线与圆弧加切线的情况相比较,就会发现后者的  $\Delta\Phi$  要大几倍到几十倍。由此,可以得出结论,四极电场电位分布主要决定于电极截面曲线上的中心处一小段的形状,而远离中心的电极表面形状对电位分布影响不大,这主要体现了圆电极和双曲线电极之间的差异<sup>[2,3]</sup>。

关于屏蔽罩的作用见图 3。表 2 给出了几种屏蔽罩半径下的  $\Delta\Phi$  值。

表 1 圆、双曲线段加不同切点处切线的结果

切点高度	圆弧段加切线 $\Delta\Phi$	双曲线段加切线 $\Delta\Phi$
0.85	$1.923103 \times 10^{-3}$	$2.514830 \times 10^{-4}$
0.95	$1.576618 \times 10^{-3}$	$5.065544 \times 10^{-5}$
1.00	$1.523576 \times 10^{-3}$	$2.187233 \times 10^{-5}$

表 2 半径为 1.148 的圆柱电极加不同半径的屏蔽罩时的  $\Delta\Phi$  值

R	$\Delta\Phi$
3.54	$1.472332 \times 10^{-3}$
4.50	$1.472405 \times 10^{-3}$
6.00	$1.472430 \times 10^{-3}$

显然,尽管屏蔽罩半径变化很大,但四极场的中心部分的  $\Delta\Phi$  值没有很大变化,其原因可以从场的等位面分布(见图 3)知道。因为屏蔽罩电极对四极场中心部分的影响是通过四极杆中两个相邻电极之间的间隙起作用的,由于此间隙较窄,因而,屏蔽罩电极对场中心的渗透作用就会减弱,这个计算结果与 Denison<sup>[1]</sup> 的结论相一致。

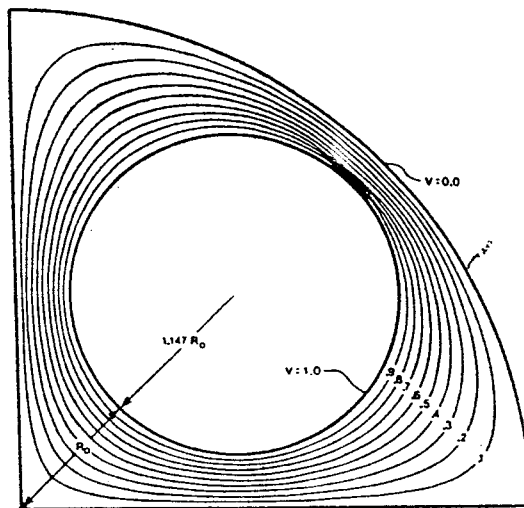


图 3 带屏蔽罩的四极场的等位面分布图

## 电极形状和位置对场分布的影响

电极几何形状和位置的变化是通过电极截面的曲线方程反映出来。以理想的四个双曲线电极的几何形状和位置为基准,其变化归纳为下列情况:

1. 一个电极的坐标位置或几何形状发生变化,而其余三个电极保持理想状态;
2. 两个电极的形状和位置发生变化而另外两个电极不变;

- 3. 三个电极发生变化而第四个电极不变;
- 4. 四个电极都发生了相同的变化。

由于上述几种情况,只能选 X 轴为唯一的对称轴,因此,计算的范围是前一种的四倍,计算区域为图 4 中虚线内部分。

由于未作任何坐标变换,曲线方程同式(2),电极的位置变化分别用相应的  $x+\Delta x$  代替  $x$ ;  $y+\Delta y$  代替  $y$ ,就得到了变化后各种情况下的曲线方程,式(6)给出理论电位值。

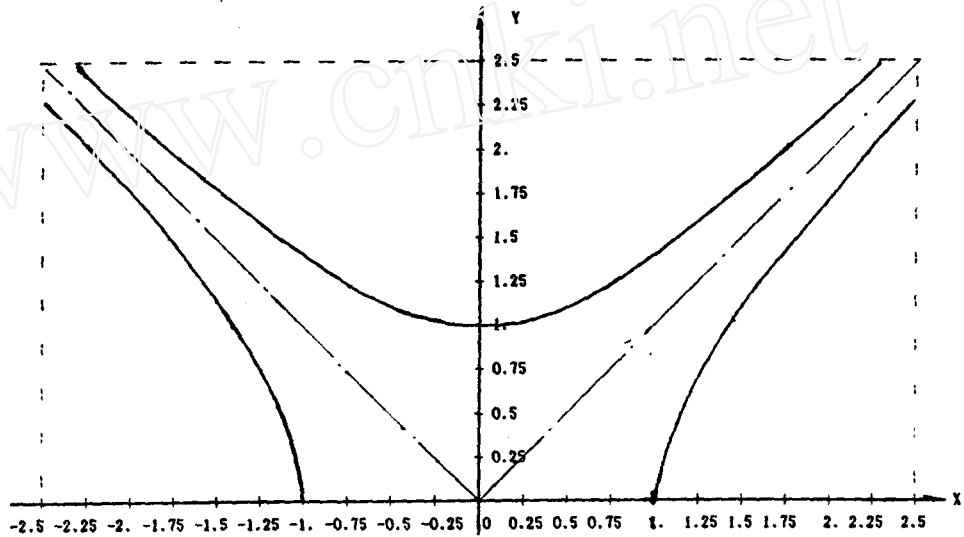


图 4 电极及计算区域示意图

$$\Phi(x,y) = (x^2 - y^2)/r^2 \tag{6}$$

然后用同样方法得出固有误差 S 以及各种情况下场变化的  $\Delta\Phi$  值

$$S = 1.047656 \times 10^{-6}$$

下面计算位于 X 轴正方向上的一个电极(见图 4)沿 X 轴位移的情况。

由图 5 可见,  $\Delta x$  数值相同符号相反(即电极向不同方向位移时),  $\Delta\Phi$  基本相同。  $|\Delta x|$  越大,  $\Delta\Phi$  也越大,基本是线性关系。

从实用出发,电极实际位移 0.0025 时将会大大影响电场的分布。因此,我们在表 3 中列出了两个位移数值(0.00125, 0.0025)与  $\Delta\Phi$  的关系。

表 3 电极位移与  $\Delta\Phi$  的关系

	0.00125	0.0025
$\Delta x+$	$8.745996 \times 10^{-4}$	$1.787117 \times 10^{-3}$
$\Delta x+, \Delta x-$	$1.446155 \times 10^{-3}$	$2.873639 \times 10^{-3}$
$\Delta y$	$1.410826 \times 10^{-3}$	$2.846849 \times 10^{-3}$
$\Delta x+, \Delta y$	$1.152470 \times 10^{-3}$	$2.270198 \times 10^{-3}$
$\Delta x+, \Delta x-, \Delta y$	$1.014140 \times 10^{-3}$	$2.205400 \times 10^{-3}$

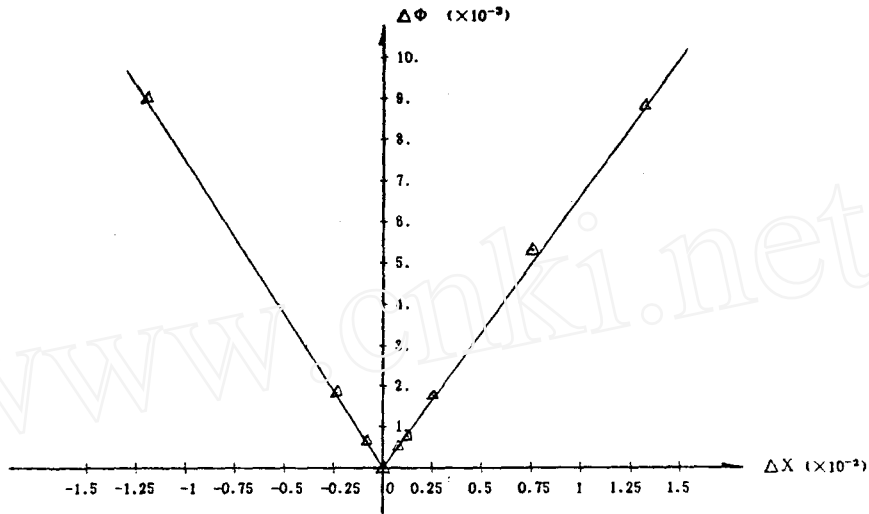
图5  $\Delta\Phi$  与  $\Delta x$  的关系

表3中  $\Delta x+$  表示在 X 轴正方向上的电极的位移;  $\Delta x-$  表示在 X 轴负方向上的电极的位移;  $\Delta y$  表示 Y 轴两电极的位移, 方向都是指向坐标原点的。

由表3中的数据分析可知, 对于同一变化量来说, 变化的电极多, 引起的场变化不一定大。若变化电极的数目确定, 电极的变化量越大, 场分布的畸变也越大, 即  $\Delta\Phi$  越大。另外, 如图4所示, 由于所取区域的对称关系, Y 方向的变化  $\Delta y$  相当于  $\Delta y+$  和  $\Delta y-$  两个变化, 它应当与  $\Delta x+$  和  $\Delta x-$  两个变化同时存在时的效果相同。这一点也被表(3)中的数据所证实。

对双曲线电极形状变化的研究, 本文只讨论保持场半径  $r$ 。不变的情况。X 轴、Y 轴上电极的形状和位置如式(7)、(8)所示。

$$(x - \Delta r)^2 - y^2 = (r - \Delta r)^2 \quad (7)$$

$$x^2 - (y - \Delta r)^2 = -(r - \Delta r)^2 \quad (8)$$

表4列出了当  $\Delta r$  分别为  $\pm 0.00125$  和  $\pm 0.0025$  时, 电位分布变化的  $\Delta\Phi$  值。

表4 电极形状变化与  $\Delta\Phi$  的关系

	0.00125	-0.00125	0.0025	-0.0025
$\Delta r x+$	$5.068961 \times 10^{-5}$	$6.310290 \times 10^{-5}$	$1.125211 \times 10^{-4}$	$1.226249 \times 10^{-4}$
$\Delta r y$	$1.171558 \times 10^{-4}$	$8.441487 \times 10^{-5}$	$1.839977 \times 10^{-4}$	$1.843455 \times 10^{-4}$
$\Delta r x+, \Delta r y$	$8.214670 \times 10^{-5}$	$5.610927 \times 10^{-5}$	$1.304342 \times 10^{-4}$	$1.277183 \times 10^{-4}$

表中  $\Delta r x+$  表示形状误差发生在 X 轴正方向电极上;  $\Delta r y$  表示发生在 Y 轴正、负两个电极上。

把表3数据和表4数据相比较可见, 对于同一数值的误差, 存在于位置上与存在于形状上, 它们对中心场域的电位分布造成的影响很不相同, 前者要比后者大得多。但是, 当

$\Delta r$  取正值或负值时,电极带来的电场变化不会因  $\Delta r$  的符号不同而不同。另外,同位置误差一样,误差量越大,给电极分布及大小带来的影响也越大。同时,由于同一原因,变化的电极多,引起的场畸变,即  $\Delta\Phi$  值不一定大。

## 结 论

1. 四极电场的电位分布主要取决于电极截面曲线上的中心部位的形状。
2. 在四极场中,屏蔽罩电极半径的大小对圆柱电极产生的四极电场的中心分布影响不大。
3. 形状误差对中心场的影响比位置误差对中心场小得多。
4. 电极形状或位置的误差量对四极电场中心部分的影响不会因其正负方向不同而不同。
5. 四个电极中,存在误差的电极越多,场电位分布的畸变不一定就越大。

## 参 考 文 献

- [1] D. R. Denison, *The Journal of Vacuum Science and Technology*, Vol. 8, No. 1, P266~269 (1971)
- [2] H. Matsuta and Y. Fujita, *Int. J. Mass Spec. and Ion Phys.*, 16, P395~404 (1975)
- [3] W. M. Brubaker and W. S. Chamberlin, *Recent Development in Mass Spectroscopy*, P98~103, University Tokyo Press (1970)
- [4] 盛剑霓等,《电磁场数值分析》,P1~53,科学出版社(1984)
- [5] 冯慧璋,《电工原理(二)——电晕场》,P185~240,人民教育出版社(1979)

## The Relation between the Electric Field Distribution and the Electrode in Quadrupole Mass Spectrometer

Liu Xi     Hu Zhaoheng

(Scientific Instrument Factory, Academia Sinica)

Received 11, Dec. 1990

### Abstract

The performance of a Quadrupole Mass Spectrometer is affected closely by its quadrupole field. The ideal field should be a hyperbolic field. In fact, the round electrodes have been used in many instrument, because making a electrode with a hyperbolic cross section is very difficult. In

the paper, besides the difference between both cases has been studied, the other shape electrode structure has been analyzed to look for the cause which affect the distribution of the electronic potential for instructing the manufacture of the electrode poles. These electrodes are the circle arc-tangent pole and the hyperbolic-tangent pole with some of different tangent slopes. The conclusion is that the distribution of a field is determined by the electrode figure in the center part against the field.

The effects of the circle shield with zero potential has been considered. If the rate between the radius of the shield electrode and the radius of the quadrupole field is larger than 3.54, the variation of the field is very little with the radius.

The influence from both errors of electrode figure and position are calculated in the paper. The effect of the position error is more than that of the figure error. In addition, the effects of the positive and the negative of the errors is approximate equal.