

## 磁-电-四极杆级联质谱中的离子光学设计

韦冠一, 李志明, 翟利华, 徐江, 沈小攀, 张子斌

(西北核技术研究所, 陕西 西安 710024)

**摘要:** 离子光学设计是质谱仪器的核心技术, 为了提高常规质谱的丰度灵敏度指标, 设计了磁-电-四极杆级联质谱, 并构建了一台原理实验样机。样机中的离子光学设计是仪器设计的关键内容, 尤其是与最后一级质谱相关的离子透镜的设计, 与常规双聚焦质谱和四极杆质谱中的透镜均有较大差异。本工作介绍了样机中的总体离子光学设计、四极杆前后相关透镜的设计、离子轨迹的 SIMION 仿真计算, 最后通过实验调试实现了整体设计, 并测试了整套设计的总体指标。结果表明, 样机比原仪器的丰度灵敏度指标提高约 330 倍, 样机最后一级的传输率约为 9%, 与仿真计算结果相符。

**关键词:** 级联质谱; 电子离子光学; 离子透镜; 离子轨迹

**中图分类号:** O 657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2014)03-0238-06

**doi:** 10.7538/zpxb.2014.35.03.0238

## Ion Optics Design in Magnet-Electric-Quadrupole Tandem Mass Spectrometer

WEI Guan-yi, LI Zhi-ming, ZHAI Li-hua, XU Jiang, SHEN Xiao-pan, ZHANG Zi-bin

(Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China)

**Abstract:** Ion optics is a critical aspect in the designing of a mass spectrometer. For improving the abundance sensitivity, a new magnetic-electric-quadrupole (MEQ) tandem mass spectrometer was designed and manufactured. In this MEQ tandem mass spectrometer, the lens in the last stage is quite different from that of normal double focus mass spectrometers or quadrupole mass spectrometers. In this paper, the ion optics design of the instrument is presented, together with detailed design of the lens neighboring the quadrupole, the numerical calculating result of the ion trajectory in these lenses and the quadrupole with the help of SIMION 7.0 software. The transferring efficiency for the last stage is evaluated, and tested to be around 9% in experiment, which is in accordance with the calculated result.

**Key words:** tandem mass spectrometer; ion optics; lens; ion trajectory

在理想的质谱仪器中, 离子从它在离子源内产生的瞬间开始, 直至到达离子探测器为止, 都严格按照仪器设计者的思路飞行, 最后得到完美

的质谱图。但在实际仪器中, 在离子源中不同位置产生的离子速度方向各有差异, 其飞行轨迹不可能完全相同。尽可能使更多的离子按照设想

收稿日期: 2014-01-06; 修回日期: 2014-02-25

基金项目: 国家重大科学仪器设备专项(2012YQ250003)资助

作者简介: 韦冠一(1975~), 男(汉族), 河南洛阳人, 副研究员, 从事质谱学与质谱仪器研究。E-mail: YQ250003@nint.ac.cn

的轨迹运行,对提高仪器的传输效率(灵敏度)和丰度灵敏度等指标至关重要。因此,在质谱仪器的设计之初就应该设想离子的运行轨迹和能量变化,然后利用各种电极、磁铁、屏蔽等措施,形成合适的电场、磁场,促使离子按照设想的轨迹运行。

由上述的电场、磁场等组成,促使离子按照一定规律运动的系统设计称为离子光学设计。由于电子、离子在电、磁场中的运动规律与光在光学介质中的传播规律有一定的相似性,因此产生了“电子离子光学”这一名词。电子离子光学是物理学的一个分支,形成独立学科已约 60 年<sup>[1]</sup>。

高丰度灵敏度质谱是质谱仪器发展的一个重要方向<sup>[2]</sup>,影响仪器丰度灵敏度的有分析室真空度<sup>[3-4]</sup>、散射<sup>[5-6]</sup>、离子源<sup>[7]</sup>、质量分析器<sup>[8-11]</sup>、离子透镜<sup>[12-13]</sup>等因素。笔者<sup>[14]</sup>曾分析了不同手段在提高质谱仪器丰度灵敏度方面的局限,认为磁-电-四极杆(MEQ)级联质谱是大幅度提高质谱丰度灵敏度的有效方法之一,并在该指导思想下设计和研制了 MEQ 级联质谱样机,达到了至少  $6 \times 10^{-10}$  的丰度灵敏度<sup>[15]</sup>。本工作将介绍样机研制中的离子光学设计,利用 SIMION 得到的离子轨迹仿真结果与实验测试结果和仿真结果进行对比验证。

### 1 离子光学总体设计

按照 MEQ 级联质谱的设想,仪器整机设计

方案示于图 1。

图 1 中的磁场、电场部分沿用文献<sup>[16]</sup>设计,四极杆及其前后的离子透镜、后端的探测器等为新增加设计,是本工作所述离子光学设计的重点。上述方案存在的关键问题是四极杆与磁场质量分析器中离子束的飞行截面、能量、角度等参数不匹配。为了使两者协同工作,须将通过磁质量分析器后的离子束特性进行重新调整,使之适合于四极质量分析器,这是本工作所述离子光学设计的目标。在理想条件下,离子在级联质谱内部运行时的能量与束截面分布规划示于图 2。

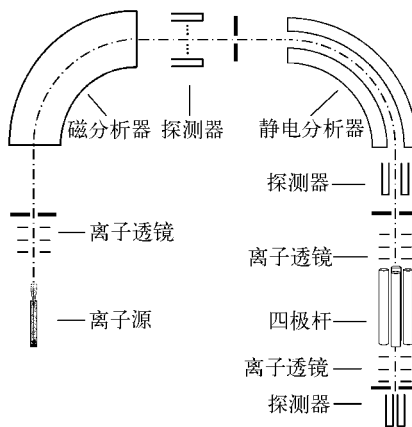


图 1 磁-电-四极杆级联质谱的设计方案  
Fig. 1 Schematic of the MEQ tandem mass spectrometer

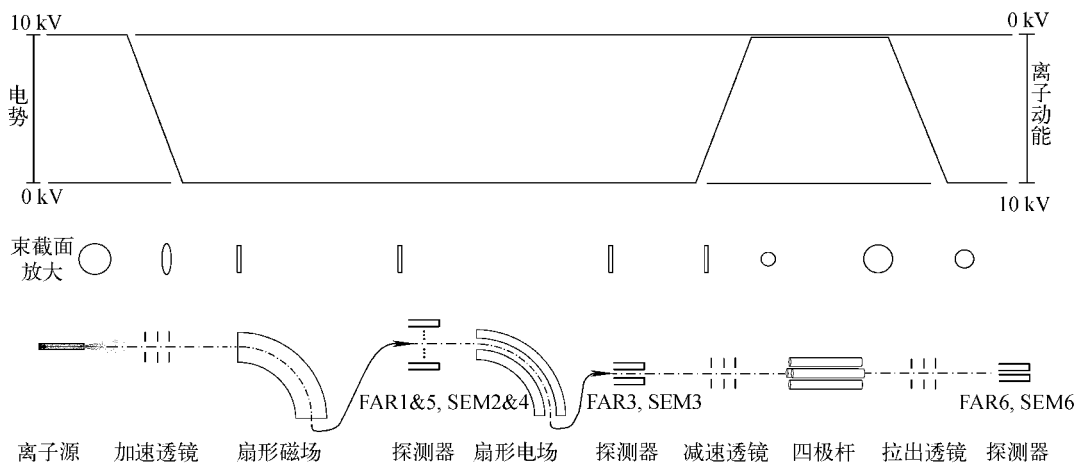


图 2 磁-电-四极杆级联质谱中离子能量与束截面分布设想  
Fig. 2 Schematical of the ion-optical design in MEQ tandem mass spectrometer

在图 2 的设计中,离子源处产生的离子束截面为圆形,初始动能为  $0.1 \sim 2 \text{ eV}$ ;到达磁质量分析器时,离子动能接近  $10 \text{ keV}$ ,截面变换为矩形;静电分析器部分保持离子能量和束截面不变,到达四极质量分析器时,离子减速至数十电子伏能量,束截面变换为圆形;通过四极杆后,离子被拉出并重新加速,动能接近  $10 \text{ keV}$ ,保持圆形束截面,到达最终的探测器。为适应离子束截面的形状,不同位置布设的探测器入口与离子束在该位置的截面形状和大小需要保持匹配。为实现离子的能量变化,离子源与四极质量分析器需要悬浮于接近  $10 \text{ kV}$  的高压下工作。

## 2 离子透镜设计

为使级联质谱达到设计目标,需要保证以下

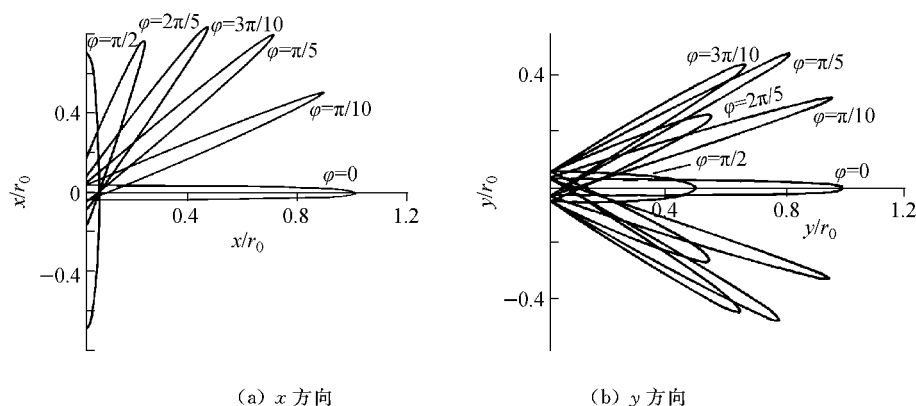


图 3 不同相位时,相空间中四极杆的可接受椭圆

Fig. 3 Acceptance eclipse of a quadrupole in phase space

从图 3 可以看出,只有当离子分布于原点附近直径为  $0.05r_0$  的圆形区域内时,才能得到最高的传输效率,即在任意相位条件下均通过四极杆。考虑到使用的双曲面四极杆  $r_0$  为  $4 \text{ mm}$ ,该区域的直径约为  $0.2 \text{ mm}$ , $\dot{x}$ 、 $\dot{y}$  约为  $0.2 \text{ mm/s}$ ,而离子在进入四极杆减速透镜前的能量为  $10 \text{ keV}$ ,截面分布约为  $10 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$  的矩形。按照离子光学中关于离子动能与飞行角度之间关系的基本理论,不可能使所有离子处于上述的极小区域,因此需要在设计中妥协,选取合适的参数,以最高传输效率为目标进行设计和优化。

将离子束截面从矩形变换为圆形时,通常使用由 4 个圆杆或弧形片状电极组成的静电四极透镜,该透镜内部的电场分布与四极场相近,具有强聚焦特性,即距离中心越远的离子受到的聚焦力越强,这可以使离子束矩形截面  $x$ 、 $y$  方向

两个工作条件:一是使四极质量分析器系统拥有良好的质量选择能力;二是使四极质量分析器系统拥有尽可能高的传输效率。为保证四极杆的质量分辨能力,需要使离子在经过四极杆时的动能不超过一定的阈值,这是四极质量分析器悬浮于高压工作的原因;为提高离子的传输效率,需要使尽可能多的离子在到达四极杆时满足离子位置、速率、飞行方向的要求。本工作不再赘述四极质谱实现质量选择的基本原理,文献[17]给出了四极杆的可接受椭圆分布( $0 \sim \pi/2$  相位范围),示于图 3。

图 3 中假定离子沿  $z$  方向飞行, $\varphi$  为离子进入四极场时所处的相位, $\dot{x}$ 、 $\dot{y}$  分别为离子进入四极杆时的速度在  $x$ 、 $y$  两个方向上的分量, $r_0$  为四极杆的场半径。

中的一个方向聚焦、另一方向散焦。但其缺点是结构较复杂,安装和加工难度较大。为降低加工难度,设计时将此电极拆分为 2 个,在离子路径上呈前后分布,此设计既可以减缓离子路径上的电场突变,还实现了分别对  $x$ 、 $y$  方向的聚焦特性进行调节。

仿真设计需要综合考虑透镜系统中各电极的形状、大小、电极间距等因素对电场分布的影响,以及电极间的相互干扰等。经过理论分析与计算,对多种离子透镜进行组合、修改,利用离子光学仿真软件 SIMION 7.0<sup>[18]</sup> 进行建模和仿真计算,利用多种离子透镜结构模型对传输效率进行优化,设计与仿真结果示于图 4。

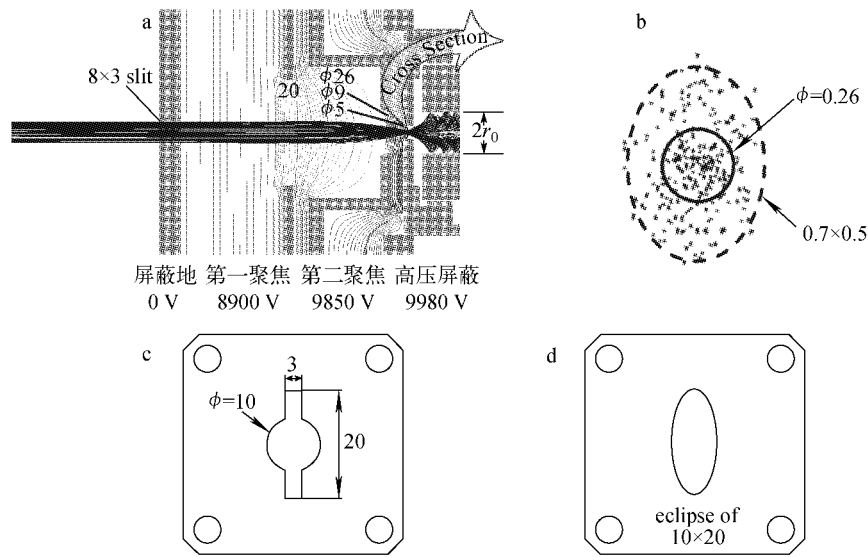
图 4 中第一聚焦电极的中心孔径在  $x$ 、 $y$  方向的差别提供了 2 个方向的不同聚焦力,这保证了本应用中离子束截面变换的顺利完成。第一

聚焦电极的孔径设计可以选择图 4c 和图 4d 的结构,离子束进入四极场时的束斑截面示于图 4b。

从图 4b 可以看出,约有 50% 的离子处于  $\Phi=0.26$  mm 的中心区域内,若质量数全部符合要求,则这些离子是否能够通过四极场还需要进一步对射频场相位、离子飞行速度、飞行方向等条件进行筛选。最终离子透镜与四极杆的整体离子轨迹仿真示于图 5。

在图 5 中,使用 500 个初始位置、能量、飞行

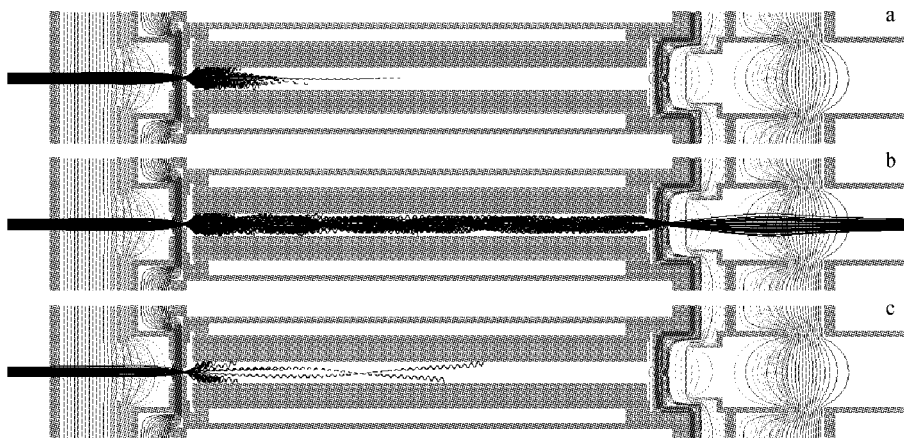
方向均在一定范围内随机产生的离子作为仿真源, $^{238}\text{U}$  作为假想分析目标,将四极杆的质量选择设置为 238。结果表明,该系统可在保证  $m=238$  通过的情况下,滤除 95% 以上的  $m=237$  离子,此时  $m=238$  离子的传输率约为 10%,即当前的离子透镜设计在保证四极杆质量分辨能力的基础上,可得到 10% 的传输率。众所周知,四极杆的质量分辨能力与离子传输率不可兼得,若要得到更高的丰度灵敏度,则传输率需要做出进一步的让步。



注:a. 仿真得到的离子轨迹; b. 放大后的离子束截面; c. d. 可行的 z 聚焦透镜结构

图 4 减速透镜设计与仿真结果

Fig. 4 A deceleration lens design and simulation results



注:a.  $m=237$ ; b.  $m=238$ ; c.  $m=239$

图 5 四极质量分析器离子透镜系统中的离子轨迹仿真

Fig. 5 Simulated ion trajectory in the lenses and the quadrupole

在上述条件下,四极杆的丰度灵敏度约为 0.05,而实际工作中可以达到  $10^{-4} \sim 10^{-6}$ ,按照预期设计,则可以将仪器的丰度灵敏度提高  $10^4 \sim 10^6$  倍。

### 3 实验结果

实验测量时得到的丰度灵敏度除了与离子源、质量分析器、离子透镜等质谱仪器自身的特性有关外,还与实验所使用的样品有关。例如,同一台质谱仪器,使用铀样品测量时可取得比铀样品好 100 倍的丰度灵敏度<sup>[19]</sup>,一般来讲,低质量数元素可获得更好的测试结果。因此,在考察丰度灵敏度指标时,通常使用铀、钍等重元素样品进行实验测试。

经加工、装配和调试后,使用铀、钍样品分别测试仪器的丰度灵敏度和传输率,得到仪器的整体丰度灵敏度好于  $6 \times 10^{-10}$  (该值受限于最强离子流强度和仪器的本底噪声),与四极杆级联前磁-电级联质谱的  $2 \times 10^{-7}$  丰度灵敏度<sup>[17]</sup> 相比,提高了约 330 倍,达到了提高丰度灵敏度的设计目标。

在传输率测试时,可以进行质量扫描,并在图 2 中 FAR1 和 FAR6 位置分别测量同一离子峰的高度,两者之比即为静电场和四极杆部分的传输率。使用铀样品测量时,由于 FAR1 位置的  $^{238}\text{U}$  离子流超出了该位置法拉弟探测器的量程,需使用  $^{235}\text{U}$  离子流进行过渡计算(样品中  $^{235}\text{U}$  丰度为 0.719 8%, $^{238}\text{U}$  丰度为 99.274 5%)。FAR1 探测器测得的  $^{235}\text{U}$  峰高约为  $3.9 \times 10^{-10}$  A, FAR6 探测器测得的  $^{238}\text{U}$  峰高约为  $4.88 \times 10^{-9}$  A,则静电场和四极杆部分的传输效率为:

$$T_{\text{EQ}} = \frac{4.88 \times 10^{-9} / 0.992745}{3.9 \times 10^{-10} / 0.007198} \times 100\% = 9.1\% \quad (1)$$

在上述铀样品测试完成后,对四极杆的质量分辨和离子通过能量进行调节,然后使用钍样品进行测试。由于钍样品较难蒸发和电离, $^{232}\text{Th}$  离子流强度没有超出法拉弟的量程,因此可以直接测量。FAR1 探测器测得的  $^{232}\text{Th}$  峰高为  $9.93 \times 10^{-10}$  A, FAR6 探测器测得的离子流为  $6.25 \times 10^{-11}$  A,则四极杆的传输效率为:

$$T_{\text{EQ}} = \frac{6.25 \times 10^{-11}}{9.93 \times 10^{-10}} \times 100\% = 6.3\% \quad (2)$$

上述测试结果的变化源于离子通过四极杆时的能量变化、四极杆质量分辨变化、离子透镜参数等因素。若要单纯得到较高的传输率,可以将离子流强度最高作为优化目标进行全部离子光学参数(含离子源部分)的调节。当优化目标不同时,优化后得到的传输率可能相差较大(2%~10%)。

### 4 小结

离子光学设计是质谱仪器的核心技术,离子透镜的结构设计决定了质谱仪器的传输率、质量分辨等重要指标。本工作以离子光学设计为核心,从研究需求出发,经过理论分析选择了设计重点和优化目标,然后通过数值计算对设计结果进行仿真和优化,最后通过实验调试实现了整体设计,并测试了该套设计的总体指标。结果表明,本离子光学设计可以在大幅度提高丰度灵敏度(330 倍以上)的基础上,达到约 9% 的传输率,此测试结果与仿真结果基本相符,达到了设计指标的要求。

### 参考文献:

- [1] 赵国骏,凌宝京,薛坤兴. 电子离子光学[M]. 北京:国防工业出版社,1994.
- [2] BOULYGA S F, BECKER J S. Improvement of abundance sensitivity in a quadrupole-based ICP-MS instrument with a hexapole collision cell[J]. J Anal at Spectrom, 2002, 17:1 202-1 206.
- [3] 赵墨田. 低丰度同位素质谱分析法[J]. 质谱学报, 1994, 15(1): 8-15.  
ZHAO Motian. A method for the mass spectrometric measurement of low abundance isotopes[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 1994, 15(1): 8-15(in Chinese).
- [4] HABFAST K, LAUE H J. Magnetic sector mass spectrometer with very high abundance sensitivity [C]//Proceedings of the Alfred O Nier Symposium on Inorganic Mass Spectrometry, 1991, Durango, CO, Los Alamos Report LA-12522, 1993: 75-91.
- [5] GALL L N, LATYPOV Z Z. Methods for estimating theoretically the influence of ion scattering and reflection on the isotopic sensitivity of static magnetic mass-spectrometers [J]. Atom Energy, 2002, 92(2):135-140.
- [6] PAVLENKO V A, PLISS N S, SOKOLOV B N,

- et al. Ion scattering in mass spectrometers. Theory and its application for abundance sensitivity estimation[J]. *Int J Mass Spectrom*, 1983, 46: 55-58.
- [7] LEVINE J, SAVINA M R, STEPHAN T, et al. Resonance ionization mass spectrometry for precise measurements of isotope ratios [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2009, 288(1/2/3):36-43.
- [8] FREEMAN N J, DALY N R, POWELL R E. Retardation lens used to improve the abundance sensitivity of a mass spectrometer[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1967, 38(7): 945-948.
- [9] de OLIVEIRA O, BOLLE W D, RICHTER S, et al. Evaluation of the  $n(^{235}\text{U})/n(^{238}\text{U})$  isotope ratio measurements in a set of uranium samples by thermal ionization mass spectrometry [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2005, 246(1/2/3): 35-42.
- [10] 方向,覃莉莉,白岗. 四极杆质量分析器的研究现状及进展[J]. *质谱学报*, 2005, 26(4): 234-242.  
FANG Xiang, QIN Lili, BAI Gang. An introduction to quadrupole mass filter[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005, 26(4): 234-242(in Chinese).
- [11] MYERS D P, MAHONEY P, LI G, et al. Isotope ratios and abundance sensitivity obtained with an inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometer [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1995, 6(10): 920-927.
- [12] FREEMAN N J, DALY N R, POWELL R E. Retardation lens used to improve the abundance sensitivity of a mass spectrometer[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1967, 38(7): 945-948.
- [13] Thermo Scientific TRITON/NEPTUNE High Resolution Multicollector Mass Spectrometers, 2007.
- [14] 韦冠一,翟利华,李志明,等. 磁质谱丰度灵敏度提高途径浅析[C]. 中国质谱学会第32届学术年会会议论文集,2012:385-386.
- [15] WEI G Y, ZHAI L H, LI Z M, et al. A novel magnetic-electric-quadrupole tandem mass spectrometer of ultra-high abundance sensitivity [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2013, (343/344): 9-14.
- [16] ZHAI L H, DENG H, WEI G Y, et al. A new, ohmic-heating based thermal ionization cavity source for mass spectrometry [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2011, 305: 45-49.
- [17] SEPTIER A. *Applied charged particle optics*[M]. New York: Academic Press, 1980: 173-190.
- [18] DAVID A D. SIMION 3D 7.0 Ion Source Software, Idaho National Engineering Laboratory, 2000.
- [19] MICHAEL E W, JOHANNES B S. The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements [J]. *Int J Mass Spectrom*, 2005, 242(2/3): 97-115.