

01;10;12

Пространственные гармоники поля квадрупольного фильтра масс с круглыми электродами

© Д.Дж. Дуглас¹, Т.А. Глебова², Н.В. Коненков², М.Ю. Судаков²¹ University of British Columbia, 2036 Main Mall, Vancouver, B. C., V6T 1Z1, Canada² Рязанский государственный педагогический университет им. С.А. Есенина, 390000 Рязань, Россия

(Поступило в Редакцию 19 мая 1998 г.)

Рассчитаны амплитуды пространственных гармоник поля при заданных смещениях электродов квадрупольного фильтра масс относительно оптимального положения. Рассмотрены случаи радиального и углового смещений электродов, асимметрии питания электродов, а также неидентичность диаметров стержней. Полученные данные необходимы для расчета реальной формы массового пика и будут полезны при конструировании фильтра масс.

Введение

Квадрупольные масс-спектрометры (КМС) находят широкое применение в различных методах анализа состава и структуры вещества вследствие их высоких потребительских достоинств — соотношения между стоимостью и характеристиками: диапазоном масс, разрешающей способностью и чувствительностью. Конструктивная гибкость квадрупольного анализатора дает возможность его эффективного использования в tandemной масс-спектрометрии (MS-MS), в масс-спектрометрии индуктивно связанной плазмы (ICP MS), во вторичной ионной масс-спектрометрии (SIMS), а также в качестве селективного детектора в газовой и жидкостной хроматографии [1,2].

Основным требованием к КМС является обеспечение высокого качества формы массового пика (без регулярных провалов на контуре пропускания), когда необходимо относительно длительное время выделять ионы одной массы — родительских ионов в MS-MS, в послонном элементном анализе SIMS, изотопном анализе ICP MS.

Расщепление массового пика объясняется резонансным увеличением амплитуды колебаний ионов на гармониках поля, когда часть ионов при сканировании уходит на стержни и достигает детектора [3–7]. Условия наблюдения нелинейных резонансов впервые были получены в [2]. Для первой области стабильности в [3] установлена количественная связь между предельной разрешающей способностью и допустимым уходом электродов. Общая теория нелинейных резонансов в слабо нелинейном квадрупольном поле развита в работах [4,5]. Условия наблюдения нелинейных резонансов применительно к четырехугольнику стабильности ($a, q \approx 3$) получены в [7], где показано, что резонансные колебания не возбуждаются на низких гармониках поля при высоких значениях разрешающей способности. Это обстоятельство позволяет достигать на простых электродных структурах — круглых стержнях в режиме работы второй ($a \approx 0, q \approx 7.55$) [8] и третьей ($a, q \approx 3$) [9] областей стабильности разрешающей способности более 9000 и 5000 соответственно.

В [4] показано, что для теоретического описания формы массового пика необходимо детальное значение гармоник поля анализатора. Причина отклонения электрического поля в квадрупольном фильтре масс (КФМ) от гиперболического обусловлена погрешностями изготовления и сборки электродов.

Целью данной работы является расчет спектрального состава гармоник поля КФМ в зависимости от смещения круглых электродов от их оптимального положения. Знание таких зависимостей позволяет рассчитать влияние геометрии анализатора на форму массового пика и тем самым определить допуски на изготовление и сборку электродов при их использовании в работе ряда областей стабильности КФМ.

Постановка задачи

Для случая плоского поля, когда стержни (электроды) анализатора параллельны (рис. 1), спектральный состав пространственных гармоник поля $\varphi(r, \theta)$ может быть описан с помощью ряда [3]

$$\varphi(r, \Theta) = \sum A_N(r/r_0)^N \times \cos[N(\Theta - \Theta_0)](U + V \cos \omega t), \quad (1)$$

где r и Θ — полярные координаты; A_N — амплитуды гармоник; Θ_0 — начальная фаза; N — номер гармоники; $\pm(U + V \cos \omega t)$ — питающие напряжения, подаваемые на противоположные пары электродов; r_0 — ”радиус поля” [4] (радиус вписанной окружности между вершинами электродов).

Линейное рабочее поле соответствует гармонике $N = 2$, когда компоненты напряженности поля $E_x \sim x$ и $E_y \sim y$. При наличии гармоник (1) компоненты полей нелинейны и связаны. Для нашего случая плоского поля (1) мы ограничиваемся искажениями поля, вызванными только параллельным смещением электродов. Нецилиндричность, бочкообразность, шероховатость и непараллельность электродов [10] при данном подходе не учитывается.

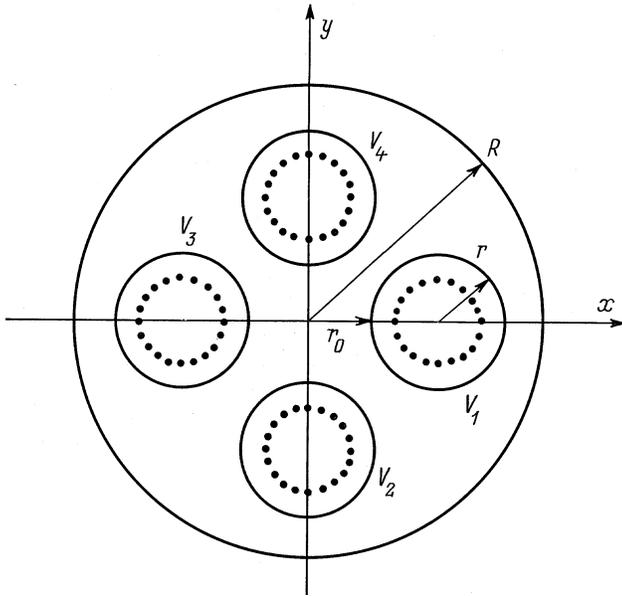


Рис. 1. Структура электродов квадрупольного фильтра масс и расположение элементарных зарядов (отмечены точками на окружностях).

Задача настоящего исследования состоит в расчете электрического поля создаваемого четырьмя неидентичными электродами, располагаемыми во внешней металлической оболочке радиуса R под нулевым потенциалом, как это показано на рис. 1. На основании расчета мультиполей исследуются гармонический состав поля, т.е. зависимости амплитуд $A_N(\Delta r)$ для заданных смещений Δr электродов на величину $\pm \Delta r = (0-10^{-2})r_0$.

Метод расчета электрических полей

Будем рассматривать систему, состоящую из четырех цилиндрических электродов бесконечной длины, расположенных параллельно друг другу. При таких ограничениях электрическое поле не зависит от продольной координаты и задача сводится к решению уравнения Лапласа на плоскости. Это существенное упрощение задачи тем не менее не делает ее доступной для решения аналитическими методами в общем случае. Поэтому для расчета полей в данной работе используется численный метод — «метод эквивалентных зарядов» [11].

Суть метода заключается в следующем. Пусть требуется найти функцию, удовлетворяющую уравнению Лапласа в некоторой области G , ограниченной конечным числом замкнутых поверхностей, на которых она принимает фиксированные значения (задача Дирихле). Воспользуемся функцией, про которую заведомо известно, что она удовлетворяет уравнению Лапласа, — потенциалом точечного заряда. Расположим некоторое число K элементарных зарядов вне границ области G в фиксированных точках, координаты которых известны. Возьмем на границах области G такое же число точек

K и потребуем, чтобы результирующий потенциал всех K зарядов в этих точках удовлетворял граничным условиям. Это даст нам систему из K линейных уравнений для определения величин зарядов. Определив последние, мы получаем функцию потенциала, являющуюся суперпозицией потенциалов элементарных зарядов, которая заведомо удовлетворяет уравнению Лапласа и не имеет особенностей в области G , так как элементарные заряды помещены вне области, а также удовлетворяет граничным условиям в конечном числе точек K на границе области. Точность, с которой полученная функция приближает истинное решение, можно оценить, вычисляя ее значения в остальных точках на границе области.

Для двумерной задачи точечный заряд — это бесконечная заряженная нить. Функция потенциала нити в поперечной плоскости равна действительной части аналитической комплексной функции $u_1(z) = \lambda_1 \ln(z - z_0)$, где λ — линейная плотность заряда нити, $z = x + iy$ — декартовы координаты точки, $z_0 = x_0 + iy_0$ — местоположение заряда. Здесь и далее мы пользуемся для представления двумерного потенциала комплексными числами, так как, согласно условиям Коши–Римана, действительная и мнимая часть любой аналитической функции удовлетворяет уравнению Лапласа (является гармонической функцией). Известно, что потенциал точечного заряда, помещенного внутри заземленного круга, является суперпозицией потенциалов двух точечных зарядов, один из которых — это исходный заряд в точке $z_0 = x_0 + iy_0$, а второй — его изображение относительно заземленной окружности, находящееся на том же луче в точке $z_1 = R^2/z_0^*$. Для того чтобы в нашей задаче автоматически учитывать заземленную металлическую оболочку радиуса R с центром в начале координат, нужно взять потенциал «элементарного заряда» в виде зеркальной пары как действительную часть функции

$$u_2(z, z_0) = \lambda \left[\ln(z - z_0) - \ln\left(z - \frac{R^2}{z_0^*}\right) + \ln\left(\frac{R}{z_0^*}\right) \right]. \quad (2)$$

Последнее слагаемое в этой формуле обеспечивает равенство нулю суммарного потенциала пары на окружности $z = R \cdot e^{i\varphi}$. В случае фильтра масс с идеальными цилиндрическими симметрично расположенными электродами и абсолютно симметричным питанием электрическое поле обладает дополнительной зеркальной симметрией относительно биссектрис координатных углов. В этом случае можно ограничиться расчетом поля в одной первой четверти координатной плоскости, а потенциал «элементарного заряда» следует брать в виде суперпозиции полей (2), зеркально симметричных друг другу относительно координатных осей,

$$u_4 = u_2(x, y; x_0, y_0) + u_2(x, y; -x_0, -y_0) - u_2(x, y; y_0, x_0) - u_2(x, y; -y_0, -x_0). \quad (3)$$

Потенциал (3) обращается в нуль не только на окружности R , но и на координатных осях.

В случае фильтра масс с симметричным расположением электродов для определения поля методом эквивалентных зарядов мы располагали конечное число $K = 60-120$ элементарных зарядов типа (3) внутри цилиндра r на расстоянии $(0.5-0.8) \cdot r$ от его центра. При произвольном расположении и питании электродов заряды типа (2) располагаются в каждом из четырех электродов (рис. 1).

Определение амплитуд пространственных гармоник электрического поля A_N при использовании комплексного представления потенциалов сводится к разложению потенциала в ряд Тейлора

$$U(x, y) = \operatorname{Re} \left[\sum_{N=0}^{\infty} A_N \cdot (z/r_0)^N \right] \\ = \operatorname{Re} \left[\sum_{N=0}^{\infty} A_N \cdot (r \cdot e^{i\varphi}/r_0)^N \right]. \quad (4)$$

Величины зарядов определяются из системы линейных уравнений, которая получается путем удовлетворения граничным условиям в конечном числе точек. Определив величины зарядов и воспользовавшись известным разложением логарифмической функции в ряд Тейлора (2), найдем амплитуды A_N пространственных гармоник результирующего поля в виде суперпозиции полей, создаваемых отдельными зарядами.

Результаты и обсуждение

1) **Оптимальное положение электродов.** В этой задаче расчет производится для системы с симметричным расположением и питанием электродов $V_4 = V_2 = V$, $V_1 = V_3 = -V$. Из-за симметрии граничных условий амплитуды пространственных гармоник нечетного порядка равны нулю. В рабочей области фильтра масс поле равно

$$\varphi(x, y) = V\varphi_2(x, y) = V \cdot (A_2 r^2 \cos(2\varphi) + A_6 r^6 \cos(6\varphi) + A_{10} r^{10} \cos(10\varphi) + \dots). \quad (5)$$

Потенциал в этом случае содержит кроме основной $N = 2$ пространственные гармоники $N = 6, 10, 14, 18 \dots$. Оптимальное положение круглых электродов радиуса r определяется конструктивным параметром r_0 , при котором амплитуда шестой гармоники $A_6 = 0$ [12]. Величина r_0 также зависит от радиуса цилиндрической металлической оболочки R . Последние исследования [12] показывают, что существует оптимальная величина $r/r_0 = 1.14511$, слабо зависящая от радиуса оболочки R .

В расчетах мы взяли практический случай радиуса оболочки $R = 4r_0$. Критерием необходимой точности

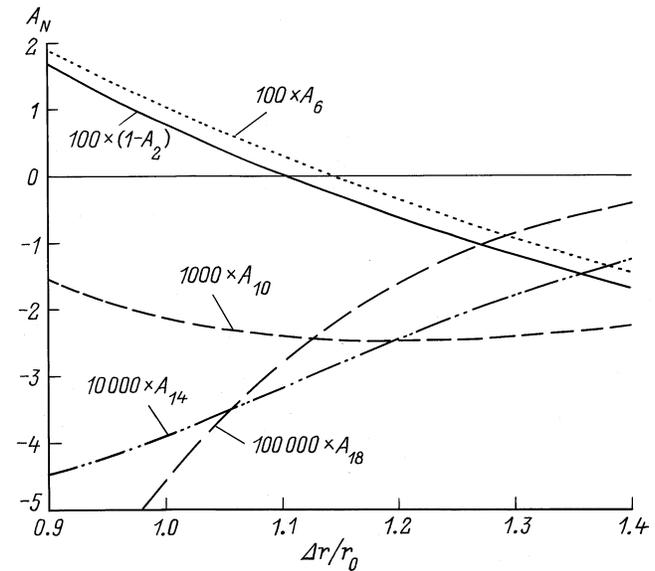


Рис. 2. Зависимость амплитуд A_N пространственных гармоник от смещения Δr при симметричном смещении четырех цилиндрических электродов.

расчета распределения поля служила величина отклонения потенциала на поверхности электродов. Заданная погрешность $\Delta\varphi/\varphi \leq 10^{-8}$ вычислений достигалась выбором положения зарядов, отмеченных на рис. 1 точками, в пределах $(0.5-0.8)r$ и при числе зарядов $K \geq 50$. Далее все вычисления проводились при $K = 60$ и положении зарядов на окружности радиуса $0.6r$, что требовало решения системы из $4k$ линейных уравнений.

Предлагаемым методом мы также получили "магическое" [12,13] значение $r/r_0 = 1.145111$ при $R = 4r_0$, которое было установлено ранее методом конформных отображений. В отсутствие заземленного цилиндра ($R \rightarrow \infty$) это отношение равно 1.1451081. Далее исследовалось влияние симметричного ухода четырех стержней от оптимального положения на величины амплитуд A_N гармоник поля.

На рис. 2 представлены зависимости коэффициентов A_N , $N = 2, 6, 10, 14, 18$ от смещения Δr . Здесь и далее за единицу длины взята величина r_0 , т.е. величина смещения Δr представлена как $\Delta r/r_0$. Мы ограничиваемся 18-й гармоникой, поскольку на них могут наблюдаться резонансы в высоких зонах стабильности КФМ [7]. Укажем для примера, что $\Delta r = 5 \cdot 10^{-3}$ соответствует $1 \mu\text{m}$ при типовом значении радиуса поля $r_0 = 5 \text{ mm}$. Из рис. 2 следует, что симметричное одновременно смещение четырех стержней в достаточно больших пределах $1.12 < \Delta r/r_0 < 1.18$ слабо изменяет амплитуды высших гармоник с $N \geq 10$. Следовательно, одной из главных задач технологии изготовления квадрупольного анализатора является обеспечение максимальной симметрии положения четырех электродов. В этом случае резонансные колебания ионов могут проявляться только на гармониках с $N = 10, 14, 18$ при разрешающей

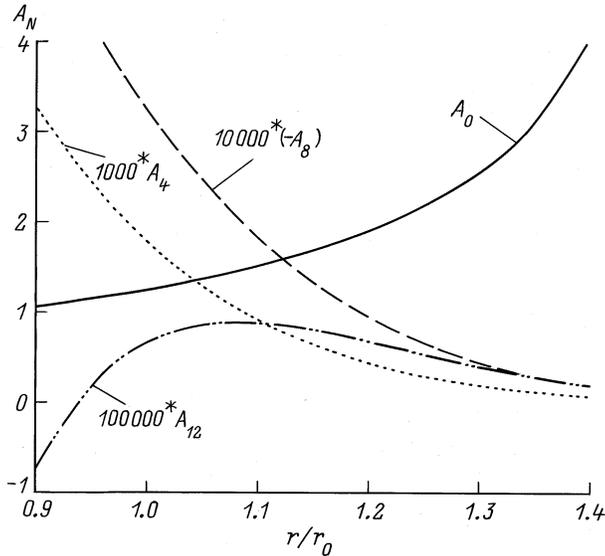


Рис. 3. Мультипольные компоненты поля, вызываемые асимметрией питающих напряжений, в зависимости от относительного смещения r/r_0 четырех электродов.

способности > 100 и глубина провалов на массовых пиках будет слабо зависеть от положения стержней при работе КФМ в высоких зонах стабильности [7].

2) Асимметрия питания электродов. Как показывает опыт [13], асимметрия питания противоположных электродов приводит к асимметрии формы массового пика и снижению пропускания КФМ. При разбалансе питающих напряжений на 2–4% наблюдается резкое падение выходного сигнала. Поэтому важно знание спектрального состава гармоник, обусловленных асимметрией питания. Предлагаемый нами метод расчета электрического поля позволяет проанализировать случай асимметричного питания фильтра масс при произвольных потенциалах электродов V_1, V_2, V_3, V_4 (рис. 1), однако на практике потенциалы электродов 1 и 3, 2 и 4 попарно равны. Поэтому практический интерес представляет ситуация, когда $V_1 = V_3 = V$ и $V_2 = V_4 = -V - \Delta V$. В этом случае на основе принципа суперпозиции получим

$$\varphi(x, y) = -0.5\Delta V\varphi_0(x, y) + (V + 0.5\Delta V)\varphi_2(x, y), \quad (6)$$

где $\varphi_0(x, y)$ — поле, возникающее в системе при одинаковых потенциалах всех четырех электродов $V_1 = V_2 = V_3 = V_4 = 1$, а поле $\varphi_2(x, y)$ возникает при квадрупольном питании $V_1 = V_3 = 1, V_2 = V_4 = -1$. Спектральный состав поля $\varphi_2(x, y)$ был изучен в предыдущем разделе. Согласно (6) в результате асимметрии питания к этому полю добавляется компонента $\varphi_0(x, y)$, которая не изменяется при повороте на 90° с амплитудой, прямо пропорциональной величине асимметрии $-0.5\Delta V$. Этот результат является точным, так как следует только из принципа суперпозиции. Поэтому для полного анализа влияния асимметрии мы исследуем спектральный состав

поля $\varphi_0(x, y)$ в зависимости от величины r/r_0 . В отличие от поля $\varphi_2(x, y)$ симметричная компонента $\varphi_0(x, y)$ существенно зависит от радиуса заземленного электрода R (в отсутствие заземленного электрода данная компонента просто равна константе), поэтому важно подчеркнуть, что наши расчеты спектрального состава относятся к случаю, когда $R = 4r_0$.

В случае симметричной геометрии электродов разложение поля $\varphi_0(x, y)$ по пространственным гармоникам имеет вид

$$\varphi_0(x, y) = A_0 + \sum_{k=1}^{\infty} A_{4k} r^{4k} \cos(4k\varphi). \quad (7)$$

В частности для оптимального соотношения $r/r_0 = 1.145111$ при $R = 4r_0$ вычисления дают

$$\begin{aligned} \varphi_0(x, y) = \text{Re} \left(1.676057 + 0.000670 \frac{z^4}{r_0^4} - 0.000138 \frac{z^8}{r_0^8} \right. \\ \left. + 0.000008 \frac{z^{12}}{r_0^{12}} + 0.0000005 \frac{z^{16}}{r_0^{16}} \right), \quad (8) \end{aligned}$$

где z — комплексная координата точки поля.

Как и для поля $\varphi_2(x, y)$ спектральный состав поля $\varphi_0(x, y)$ зависит от геометрии положения электродов. На рис. 3 представлены результаты расчетов амплитуд гармоник поля $\varphi_0(x, y)$ от отношения r/r_0 . Как следует из данных рис. 3, разбаланс питающих напряжений наиболее сильно проявляется на наименьшей квадрупольной гармонике с $N = 4$. Наличие нулевой гармоники $N = 0$ приводит к малому изменению транспортной энергии анализируемых ионов малых масс и может быть существенным при больших массах ионов.

3) Л и н е й н ы е с м е щ е н и я. На рис. 4 показаны зависимости амплитуд A_N пространственных гармоник от радиального смещения Δr одного стержня относительно оптимального положения, когда $A_6 = 0$.

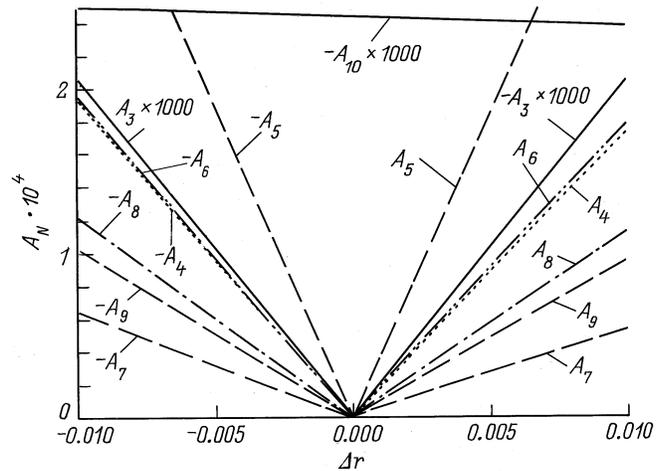


Рис. 4. Изменение весовых коэффициентов A_N разложения поля по мультиполям при радиальном смещении Δr одного стержня.

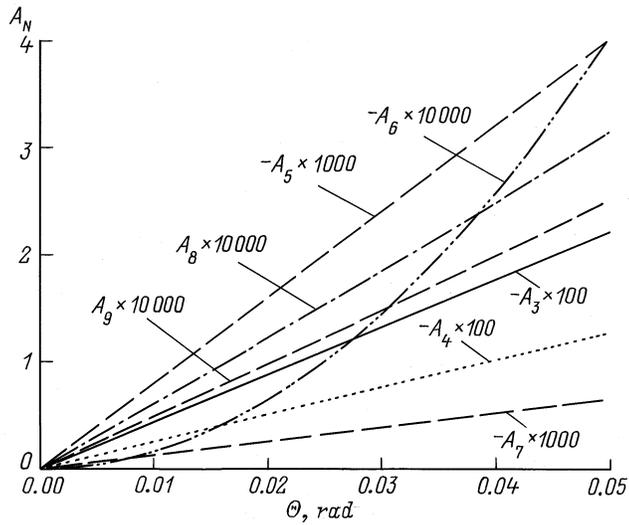


Рис. 5. Зависимости амплитуд A_N от углового смещения Θ одного стержня.

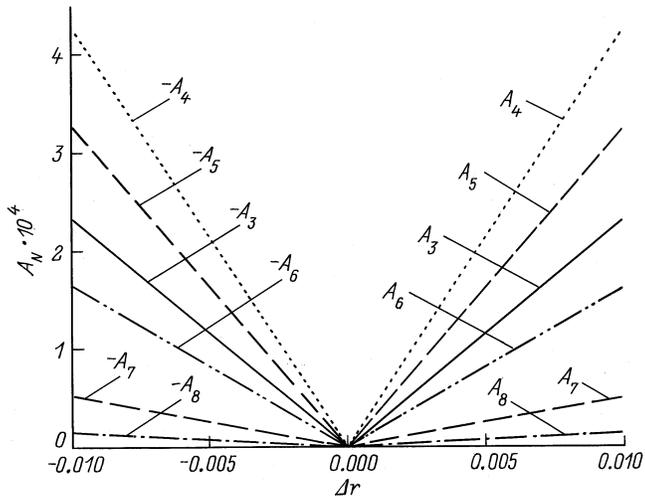


Рис. 6. Влияние изменения радиуса Δr одного стержня на спектральный состав пространственных гармоник A_N .

За единицу длины взят конструктивный параметр r_0 . Знаки коэффициентов A_N соответствуют случаю, когда смещается стержень с положительным потенциалом. Смещение $\Delta r = 0.01$ соответствует абсолютному уходу стержня на $50 \mu\text{m}$ при типовом диаметре электродов 10mm . Можно видеть, что наряду с неустраиваемыми мультиполями $N = 10, 14, 18, \dots$ смещение одного электрода приводит к появлению всех спектральных компонент, причем амплитуды указанных гармоник сравнимы по порядку величины. Наиболее сильно растут амплитуды нечетных наинизших мультиполей с $N = 3, 5$. Смещение электрода внутрь анализатора ($\Delta r < 0$) приводит к более сильному росту низших четных гармоник с $N = 4$ и 6 , чем в случае положительных смещений. Амплитуда декапольной компоненты

A_{10} составляет 0.25% от основной квадрупольной и слабо изменяется с радиальным смещением электрода. Неустраиваемые гармоники $N = 14, 18$ имеют амплитуды $A_{14} \approx 2.8 \cdot 10^{-4}$, $A_{18} \approx 2.2 \cdot 10^{-5}$. Смещение электрода дает нулевую и первую пространственные гармоники поля. Первая гармоника ($N = 1$) дает смещение оси нулевого потенциала анализатора. Из рис. 4 следует, что малые допустимые радиальные смещения электрода, при которых амплитуды низших гармоник незначительны, $|\Delta r| < 0.0003r_0$.

4) Угловые смещения. Влияние углового смещения Θ стержня на спектральный состав пространственных гармоник иллюстрируется рис. 5. Ввиду симметрии положения электрода поле идентично при смещении электрода на углы $\pm\Theta$. Амплитуды A_N линейно растут с угловым смещением Θ , за исключением гексапольной составляющей $N = 6$. Угловые ошибки в установке электродов в 2° дают мощные гармоники с $N = 3$ и 4 с амплитудами в 1% от основной A_2 . Угловое смещение в 0.1° дает смещение положения электрода на величину $\Delta r = r_0 \Theta = 0.002$ и $A_3 \approx 10^{-3}$. Таким образом, угловые положения электродов должны быть выдержаны с погрешностью не хуже 0.001rad .

5) Неидентичность круглых стержней. На рис. 6 показано влияние изменения радиуса цилиндра на формирование мультипольных компонент поля. Приведенные компоненты имеют амплитуды одного порядка. Допустимые изменения радиуса электродов, вызывающие малые искажения рабочего поля, находятся в пределах $|\Delta r| < 0.0005r_0$, и при $r_0 = 5 \text{mm}$ цилиндры должны быть изготовлены с погрешностью $\pm 2 \mu\text{m}$.

Простая оценка влияния погрешности Δr изготовления квадрупольного фильтра масс на разрешающую способность R имеет вид [10]

$$R = \Delta r / 2r_0, \quad (8)$$

и в свете полученных данных (рис. 2–6) предельную разрешающую способность можно связать с амплитудами гармоник A_N в виде

$$R = \text{const} \sum (1/A_N), \quad (9)$$

где const зависит от выбора уровня высоты пика, по которому определяется разрешающая способность, а ее величина может быть определена экспериментально при известном спектральном составе пространственных гармоник.

Заключение

Рассмотрены простейшие случаи смещений круглых электродов КФМ из оптимального положения и для них рассчитаны мультипольные компоненты разложения поля. Смещения в пределах 0–0.01 слабо влияют на неустраиваемые гармоники $N = 10, 14, 18$ и создают мощные мультипольные компоненты низших порядков с

$N = 3, 4, 5, 6$, которые и приводят к сильному искажению формы массового пика и ограничению разрешающей способности вследствие резонансного увеличения амплитуды колебаний ионов в полях мультиполей. Разбаланс питающих напряжений "включает" пространственные гармоники с $N = 4, 8, 12, 8, \dots$, среди которых существенна квадрупольная компонента с $N = 4$.

Знание спектрального состава пространственных гармоник поля КФМ при контролируемом смещении электродов позволит в будущем рассчитать провалы на пиках и на основе этого определить допустимый уход электродов, а также оценить влияние качества поля на пропускание анализатора.

Список литературы

- [1] *Brunnee C.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion Process. 1987. Vol. 76. P. 1–236.
- [2] *Lammert S.A.* // Rapid Com. Mass. Spectr. 1997. Vol. 11. P. 821–842.
- [3] *Bush von F., Paul W.* // Z. Physik. 1961. Vol. 164. P. 588–624.
- [4] *Dawson P.H., Whetten N.R.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Phys. 1969. Vol. 3. P. 1–12.
- [5] *Wang Y., Franzen J., Wanczek K.P.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Process. 1993. Vol. 124. P. 125–144.
- [6] *Wang Y., Franzen J.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion Process. 1994. Vol. 132. P. 155–172.
- [7] *Коненков Н.В., Силаков С.С.* // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 7. С. 146–150.
- [8] *Ying Ji-Feng, Douglas D.J.* // Rapid Com. Mass Spectr. 1996. Vol. 10. P. 649–652.
- [9] *Konenkov N.V., Kratenko V.I.* // Int. J. Mass. Spectr. Ion Process. 1991. Vol. 108. P. 115–136.
- [10] *Слободенюк Г.М.* Квадрупольные масс-спектрометры. М.: Атомиздат, 1974.
- [11] Расчет электрических цепей и электромагнитных полей на ЭВМ / Под ред. Л.В. Данилова, Е.С. Филипова. М.: Радио и связь, 1983. 344 с.
- [12] *Reuben A.J., Smith G.B., Moses P. et al.* // Int. J. Mass Spectr. Ion Process. 1996. Vol. 154. P. 43–59.
- [13] *Коненков Н.В., Кратенко В.И., Могильченко Г.И., Силаков С.С.* // Письма в ЖТФ. Т. 15. Вып. 15. С. 23–27.