การศึกษาเครื่องวิเคราะห์มวล โดยใช้สนามแม่เหล็กแบบ 4 ขั้ว

ยุพิน ภวะภูตานนท์

เสนอต่อมหาวิทยาลัยมหาสารคามเพื่อเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์
กรกฎาคม 2554

Theoretical Study of Magnetics Quadrupoles and Mass Spectrometry

Yupin Pawaphoothanon

Presented in partial fulfillment of the requirement for
The Bachelor of Science degree in Physics
Mahasarakham University
July 2011

การศึกษาเครื่องวิเคราะห์มวล โดยใช้สนามเหล็กแบบ 4 ขั้ว

นางสาว ยุพิน ภวะภูตานนท์

โครงงานฟิสิกส์เล่มนี้ได้รับการอนุมัติ ให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาฟิสิกส์

คณะกรรมการสอบ:

....ประธานกรรมการ
(อาจารย์ ผศ. ต่อศักดิ์ โกมาสถิตย์)

.... กรรมการ
(อาจารย์ ดร. ปรเมษฐ์ จันทร์เพ็ง)

....กรรมการ
(อาจารย์ ยุทธนา อุไรชื่น)

....กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร. เสกสรร สุชะเสนา)

วันที่............เดือน กรกฎาคม พ.ศ. 2554

Theoretical Study of Magnetics Quadrupoles and Mass Spectrometry

Yupin Pawaphoothanon

This senior project has been approved to be partial fulfillment of requirements for the Degree of Bachelor of Science in Physics

Examination Committee:

Torsak Comasathit ....Chairperson
(Mr. Torsak Komasatit)

P. Campang ....Member
(Dr. Porramet chunpang)

Yutthana Uraichuen ....Member
(Mr. Yutthana Uraichuen)

........Member and Advisor
(Dr. Seckson Sukkhasena)

Date........../July 2011

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานเล่มนี้ สำเร็จได้ด้วยความกรุณาของท่านอาจารย์ ดร. เสกสรร สุขะเสนา อาจารย์ที่ปรึกษา ท่านได้ให้ความกรุณาช่วยเหลือแก้ไขปัญหาต่างๆ และตลอดจนให้คำแนะนำในการทำโครงงานเล่มนี้จนสำเร็จ ผู้จัดทำขอกราบขอบพระคุณอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ด้วย

ขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ ทุกท่านที่ให้ความรู้ และถ่ายทอดประสบการณ์ ชี้แนวทางที่เป็นประโยชน์ต่อโครงงานเล่มนี้

ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดา ที่สนับสนุนทางด้านการศึกษา และให้กำลังใจมาโดยตลอดระยะเวลาการศึกษา

ขอขอบคุณเพื่อนๆทุกคนที่คอยให้กำลังใจ และผู้ที่คอยให้คำปรึกษาตลอดช่วงที่ผู้จัดทำได้ทำโครงงานเล่มนี้

สุดท้ายนี้ขอมอบคุณงามความดี ของโครงงานเล่มนี้แก่ผู้ที่เกี่ยวข้องทุกๆท่าน ที่ทำให้โครงงานเล่มนี้สำเร็จลงด้วยดี และหวังเป็นอย่างยิ่งว่า โครงงานเล่มนี้จะเป็นประโยชน์สำหรับผู้ที่สนใจงานด้านนี้ต่อไป

ยุพิน ภวะภูตานนท์

ชื่อเรื่อง	: การศึกษาเครื่องวิเคราะห์มวล โดยใช้สนามแม่เหล็ก 4 ขั้ว
ผู้ศึกษา	: นางสาว ยุพิน ภวะภูตานนท์
อาจารย์ที่ปรึกษา	: ดร. เสกสรร สุขะเสนา
มหาวิทยาลัย	: มหาสารคาม ปีที่พิมพ์ 2554

บทคัดย่อ

โครงงานฉบับนี้ ได้ศึกษาถึงสมการการเคลื่อนที่ของไอออนประจุบวกที่เคลื่อนที่เข้าไปในบริเวณที่มีสนามเหล็กไฟฟ้าคงที่ ทำให้ทิศทางการเคลื่อนที่ของอนุภาคเป็นเกลียว ภายในเครื่องวัดมวล ซึ่งเป็นเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ ใช้หาค่าของมวล และองค์ประกอบของสาร โดยใช้รูปแบบของสมการหลักทางคณิตศาสตร์ ที่มีชื่อว่าฟังก์ชันแมทธิวโดยอธิบายถึงพฤติกรรมการเคลื่อนที่ของไอออน และค่าตัวแปรที่เกี่ยวข้องกับการหาค่าของมวลออกมา ซึ่งสัมพันธ์กับมวลของอนุภาค และค่าของสนามแม่เหล็กไฟฟ้าภายในซึ่งสามารถแปรค่าของสนามแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อหาค่ามวลของธาตุแต่ละชนิดออกมา ซึ่งฟังก์ชันแมทธิวนี้ มาจากสมการเฮล็มโฮลซ์ซึ่งใช้อธิบายรูปแบบการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นวงรี

TITLE : Theoretical Study of Magnetics Quadrupoles and Mass Spectrometry
AUTHOR : Yupin Pawaphoothanon
ADVISOR : Dr. Seckson Sukkhasena
DEGREE : Bachelor Degree of Science MAJOR : Physics
UNIVERSITY : Mahasarakham University

Abstract

This project studied about equation of motion of positive ions .The ions were forced into a 3D-spiral motion within Mass Analyzer. Mass Spectrometry (MS) is a scientific instruments used to determine the mass and components of the matter, which are using the Mathieu Function to get the path of motion of the ions to verify their masses. The relations between mass of ions and magnetic field are verified by Mathieu Function which came from the Helmholtz equation that are suitable equation for describing the motion of particle in 2D as an ellipse for its path of motion.

สารบัญ

สารบัญรูปภาพ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

จากการศึกษาเกี่ยวกับ วิธีการวิเคราะห์มวล เพื่อทำให้ทราบถึงชนิดของสารว่ามีองค์ประกอบของสารชนิดใดบ้างนั้น มีด้วยกัน 4 วิธีคือ Quadrupoles ion trap, Magnetic sector, Time-of-flight, Quadrupoles mass filter ซึ่งแต่ละวิธีนั้น ผลการวิเคราะห์ที่ออกมานั้น จะอยู่ในรูปของ m/z (m = mass , z = charge)

รายงานเล่มนี้ได้ศึกษาถึง วิธีการวิเคราะห์มวลแบบ Quadrupoles mass filter ที่ใช้แท่งแก้วโลหะชุบทองคำวางขนานกัน 4 แท่ง ซึ่ง 2 แท่งตรงข้ามจะให้ค่าของความต่างศักย์ (+,-) RF + DC ต่อเข้าไป เพื่อ ทำให้ไอออนที่วิ่งเข้าไปนั้นซึ่งมีค่าของมวลต่างกันเกิดความเร่ง และเกิดการสั่นด้วยค่าแอมปลิจูด (amplitude) เกือบคงที่ไปตามทางจนถึงหัวตรวจวัด (detector) ด้วยค่ามวลที่ต่างกันของไอออนนั้น จะทำให้ไอออนบางตัวที่มีช่วงมวลไม่พอดีกับค่าแอมปลิจูดและความถี่ (โดยอาจจะมากหรือน้อย) เกิดการสูญหายไปตามเส้นทางการเคลื่อนที่ ไม่สามารถสั่นด้วยแอมปลิจูดที่คงที่ ไปจนถึงหัววัดได้ ซึ่งตัวที่สามารถสั่นไปถึงหัววัดได้นั้น จะมีช่วงมวลที่พอดีกับค่าของความต่างศักย์ที่ให้เข้าไป

จากลักษณะการเคลื่อนที่ของอนุภาคใน Quadrupoles Mass analyzer (QMA) ที่เคลื่อนที่เป็นเกลียวแบบทรงรีนั้น รายงานเล่มนี้ได้ศึกษาถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง กับพฤติกรรมการเคลื่อนที่ของอนุภาค โดยมีสมการเริ่มต้นคือ เฮล็มโฮลส์ (Helmholtz equation) ซึ่งเป็นสมการที่สามารถอธิบายรูปแบบการเคลื่อนที่ของวัตถุ ที่เป็นพิกัดทรงรีได้ดีที่สุด และเกิดผลเฉลยของสมการ เฮล็มโฮลส์ ขึ้นมาอยู่ในรูปแบบของสมการทางคณิตศาสตร์ เรียกว่า แมททิว (Mathieu equation) ซึ่งสมการแมททิวนี้ เป็นสมการที่เป็นทฤษฎีของ QMS นำมาใช้อธิบายหาค่าความสัมพันธ์ของอนุภาคที่วิ่งเข้าไปกับค่าของความต่างศักย์ที่ให้เข้าไปแต่ละขั้ว ซึ่งจะได้ศึกษาถึงสมการและความสัมพันธ์ของมวล และไอออนที่ถูกเร่งเข้าไป

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาเกี่ยวกับพฤติกรรมของอนุภาค ที่เคลื่อนที่เข้าไปใน Quadrupole mass filter
2. ศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องของการเคลื่อนที่แบบ QMS
3. ทราบถึงที่มาของสมการที่เกี่ยวข้องกับค่าความสัมพันธ์ของกระแสตรง (DC) และกระแสสลับ (RF) ที่มีผลต่อการสั่นด้วยค่าแอมปลิจูด และ ความถี่ (f) ของมวลที่ต่างกันได้
4. วิเคราะห์ความถี่ และค่ากระแส ที่เหมาะสมกับมวลของไอออนที่สามารถเคลื่อนที่ไปถึงหัวตรวจวัด ได้

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1. ศึกษาการเกิดสนามแม่เหล็กในแท่งตัวนำ
2. ศึกษาพฤติกรรมของไอออนที่ได้รับผลกระทบจากสนามแม่เหล็กไฟฟ้า (magnetic field) ได้
3. ศึกษาสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแม่เหล็กแบบ Quadrupoles magnet
4. หาความสัมพันธ์ของ m/z และค่าของ U/V ได้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความรู้เกี่ยวกับการเกิดสนามแม่เหล็กที่เกิดจาก แท่งตัวนำ 4 แท่งที่วางขนานกัน
2. ทราบสมการที่เกี่ยวข้องในการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแม่เหล็ก 4 แท่ง และพฤติกรรมของอนุภาค รวมถึงลักษณะการเคลื่อนที่ของอนุภาคภายใต้แรงเนื่องจากสนามแม่เหล็ก

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

เมื่ออนุภาคที่มีประจุเคลื่อนที่เข้าไปในบริเวณใดๆ ที่มีสนามแม่เหล็กจะเกิดแรงที่นอกเหนือจากแรงทางไฟฟ้าและแรงโน้มถ่วง กระทำต่ออนุภาคนั้นๆ ให้เลี้ยวเบนเรียกว่าแรงแม่เหล็กไฟฟ้า(Magnetic force) พิจารณาได้ 2 กรณีคือ บริเวณที่มีเฉพาะสนามแม่เหล็ก และบริเวณที่มีทั้งสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า

2.1 การเคลื่อนที่ของอนุภาคที่มีประจุในสนามแม่เหล็ก

กำหนดให้ประจุไฟฟ้า q เคลื่อนที่ด้วย $\overline{V}$ เข้าไปในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก $\overline{B}$ จะเกิดแรงแม่เหล็ก $\overline{F}$ กระทำบนประจุไฟฟ้าตาม (2.1)

$$\vec{F} = q\left(\vec{V}x\vec{B}\right) \tag{2.1}$$

หรือ

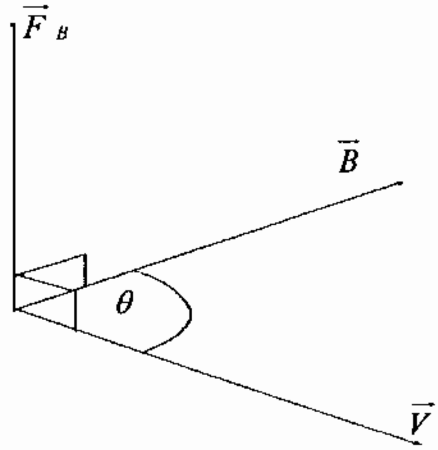
$$F = qVB\sin\theta \tag{2.2}$$

เมื่อ q คือประจุ มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ (q)

B คือขนาดสนามแม่เหล็ก (T)

V คือขนาดของความเร็ว (m/s)

θ คือ มุมระหว่าง $\vec{V}$ กับ $\vec{B}$



รูปที่ 2.1 ทิศทางของแรงกระทำต่ออนุภาคที่มีประจุที่เคลื่อนที่ด้วยความเร็วเข้าไปในสนามแม่เหล็ก

จากรูปที่ 2.1 ปริมาณ $\vec{V}\times\vec{B}$ เป็นปริมาณทางเวกเตอร์ แรงลัพธ์ที่เกิดจากการกระทำอนุภาค จะมีทิศทางตั้งฉากกับระนาบของ $\vec{V}$ และ $\vec{B}$ เสมอ ซึ่งทิศทางของแรงลัพธ์นั้นหาได้จากกฎมือขวาของการคูณแบบเวกเตอร์ โดยกำหนดให้นิ้วหัวแม่มือแทนทิศทางของแรง นิ้วชี้คือทิศของความเร็วและนิ้วกลางคือทิศของสนามแม่เหล็ก โดยให้ทิศทั้งสามตั้งฉากกัน

ยกตัวอย่างเมื่ออนุภาคที่มีประจุ $+q$ มีมวล m เคลื่อนที่ด้วยความเร็ว $\vec{V}$ เข้าไปในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ เสมอ จะเกิดแรงแม่เหล็ก $\vec{F}$ กระทำต่ออนุภาคให้เคลื่อนที่แบบต่างๆพิจารณาจากทิศทางของความเร็วที่ทำมุมกับทิศของสนามเหล็ก 3 กรณี ดังนี้

1. ความเร็ว $\vec{V}$ มีทิศขนานกับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$

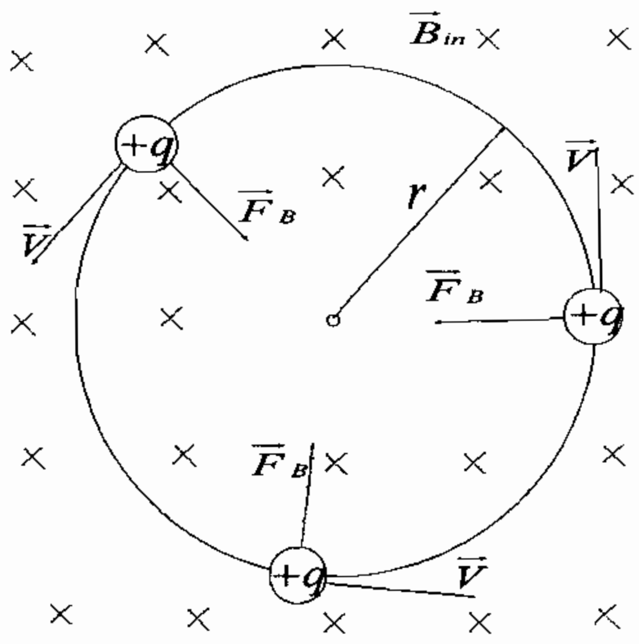
เมื่อมุมระหว่าง $\vec{V}$ กับ $\vec{B}$ เท่ากับ 0 องศา ทิศการเคลื่อนที่ของอนุภาคจะไปในแนวเดิม แทนค่าจากสมการ (2.1) และ(2.2) จะได้

$$\vec{F}=q\vec{V}\times\vec{B}=qVB\sin\theta=0 \tag{2.3}$$

สมการ (2.3) หมายความว่า แรงแม่เหล็ก $\vec{F}$ กระทำบนอนุภาค $+q=0$ เพราะทิศทางของความเร็วและทิศทางของสนามแม่เหล็กมีทิศขนานกัน

2. ความเร็ว $\vec{V}$ มีทิศตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$

เมื่อมุมระหว่าง $\vec{V}$ กับ $\vec{B}$ เท่ากับ 90 องศา ทิศการเคลื่อนที่ของอนุภาคจะเป็นวงกลมรัศมี r เนื่องจากเกิดแรงดึงเข้าสู่ศูนย์กลาง $\left(\vec{F_c}\right)$ ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 อนุภาคเคลื่อนที่เป็นวงกลมในสนามแม่เหล็ก

จากรูปที่ 2.2 สนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ มีทิศพุ่งเข้าหน้ากระดาษ เมื่ออนุภาคที่มีประจุ $+q$ วิ่งเข้าไปในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ จะเกิดแรงแม่เหล็ก $\vec{F}$ กระทำบนอนุภาค ให้เคลื่อนที่เป็นวงกลม ซึ่งก็คือแรงสู่ศูนย์กลางมีค่าเท่ากับ

$$F_c = \frac{mv^2}{r} \tag{2.4}$$

จาก *(2.2)* จะได้

$$\frac{mV^2}{r} = qVB\sin 90^0 \tag{2.5}$$

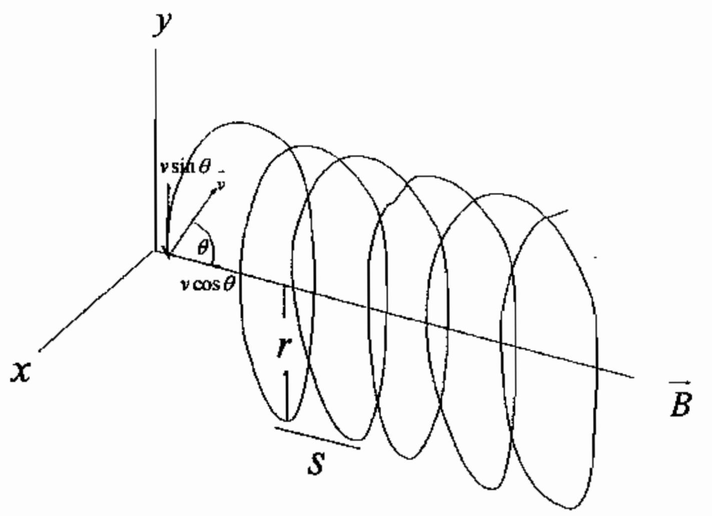
$$r = \frac{mV}{qB} \tag{2.6}$$

เวลาเคลื่อนที่ครบ 1 รอบ (คาบ) มีค่าตามสมการด้านล่าง

$$T = \frac{2\pi r}{V} = \frac{2\pi}{V}\left(\frac{mV}{qB}\right) = \frac{2\pi m}{qB} \tag{2.7}$$

3. ความเร็ว $\vec{V}$ ทำมุม θ กับสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$

เมื่อทิศการเคลื่อนที่ของอนุภาคจะเป็นรูปเกลียว ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 อนุภาคเคลื่อนที่เป็นเกลียวในสนามแม่เหล็ก

จากรูปที่ 2.3 เมื่ออนุภาควิ่งเข้าไปในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็ก โดยความเร็วทำมุม θ กับสนามแม่เหล็ก จะเกิดแรง $\vec{F}$ กระทำต่ออนุภาค $+q$ ให้เคลื่อนที่เป็นเกลียว เนื่องจากแรงสู่ศูนย์กลาง $\vec{F_c}$

จากสมการ(2.5) จะได้ว่า

$$\frac{m(V\sin\theta)^2}{r} = qVB\sin\theta \tag{2.8}$$

$$r = \frac{mV\sin\theta}{qB} \tag{2.9}$$

เวลาเคลื่อนที่ครบ 1 รอบ (คาบ) มีค่าตามสมการด้านล่าง

$$T = \frac{2\pi r}{V\sin\theta} = \frac{2\pi}{V\sin\theta}\left[\frac{mV\sin\theta}{qB}\right] \tag{2.10}$$

$$T = \frac{2\pi m}{qB} \tag{2.11}$$

เมื่อกำหนดให้ s เป็นระยะระหว่างเกลียวและมีค่าตามสมการด้านล่าง

$$s = TV\cos\theta = \frac{2\pi mV\cos\theta}{qB} \tag{2.12}$$

เมื่อเปรียบเทียบการเคลื่อนที่ของอนุภาคในสนามแม่เหล็กกรณีที่ 2 และ 3 พบว่าคาบการเคลื่อนที่จะเท่ากัน ตามสมการ (2.7) และ(2.11) แต่รัศมีการเคลื่อนที่จะแตกต่างกันตามสมการ (2.6) และ(2.9) ซึ่งขึ้นอยู่กับทิศทางหรือมุมระหว่างความเร็วของอนุภาคกับสนามแม่เหล็ก

2.2 การเคลื่อนที่ของอนุภาคในบริเวณที่มีทั้งสนามแม่เหล็ก $\vec{B}$ และสนามไฟฟ้า $\vec{E}$

เมื่ออนุภาคที่มีประจุเคลื่อนที่เข้าไปในบริเวณที่มีทั้งสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า แรงลัพธ์ที่กระทำต่ออนุภาคที่เคลื่อนที่เข้าไปในบริเวณดังกล่าว จะมีทั้งแรงที่เกิดจากแม่เหล็ก และแรงไฟฟ้าเป็นตามสมการ(2.13)

$$\vec{F} = q\vec{E} + q\left(\vec{V}\times\vec{B}\right) = q\left[\vec{E} + \left(\vec{V}\times\vec{B}\right)\right] \tag{2.13}$$

สมการที่ (2.13) เรียกว่าความสัมพันธ์ลอเลนซ์ (Lorentz force)

เมื่อ $\vec{E}$ คือสนามไฟฟ้า

ถ้าบริเวณดังกล่าวมีค่าของสนามไฟฟ้าเท่ากับค่าของสนามแม่เหล็ก อนุภาคที่วิ่งเข้าไปจะวิ่งเป็นเส้นตรง โดยที่แรงลัพธ์ที่กระทำต่ออนุภาคมีค่าเท่ากับศูนย์ดังสมการที่ (2.14)

$$q\vec{E} = q\vec{V}\times\vec{B} \tag{2.14}$$

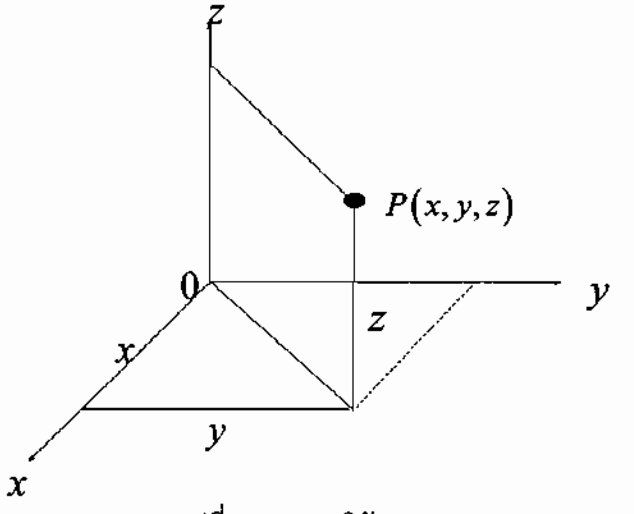
จากสมการที่ (2.14) ค่าของสนามไฟฟ้ามีค่าแปรผันตามค่าความต่างศักย์ที่ให้เข้าไป

ระบบพิกัดหมายถึงการบอกตำแหน่งทิศทางและที่ตั้งของวัตถุ ว่าอยู่ ณ ตำแหน่งใดโดยบอกเป็นเวกเตอร์ มีแกนอ้างอิง และจุดอ้างอิงที่อาจจะบอกเป็นจุดเริ่มต้นหรือไม่ก็ได้ ระบบพิกัดสามารถบอกได้ทั้ง 2 และ 3 มิติ ในบทนี้เราจะกล่าวถึงระบบพิกัดใน 3 มิติซึ่งประกอบด้วยระบบพิกัดฉาก (Cartesian coordinate) ระบบพิกัดทรงกระบอก (Cylindrical coordinate) และระบบพิกัดทรงกลม (Spherical coordinate)

2.3.ระบบพิกัดใน 3 มิติ

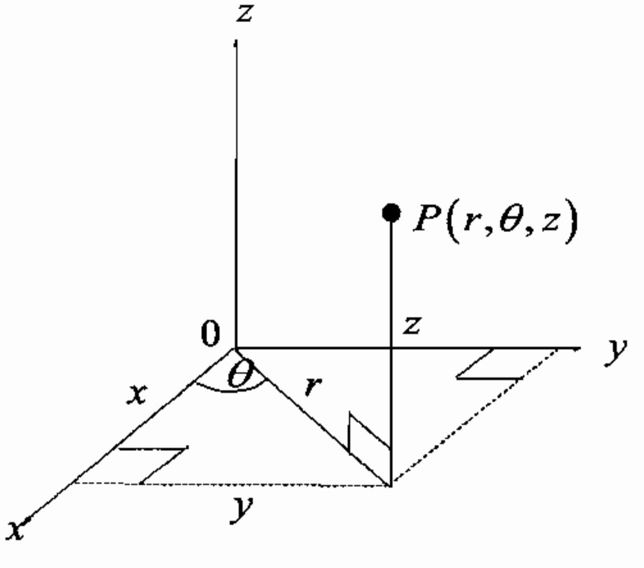
1. ระบบพิกัดฉาก (Cartesian coordinate)

เป็นระบบพิกัดที่อธิบายตำแหน่งวัตถุใน 3 มิติประกอบด้วยแกน (x,y,z) ซึ่งแกนทั้ง 3 ตั้งฉากกันเสมอและจะกำหนดจุดอ้างอิงเริ่มต้นที่ $(0,0,0)$ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ระบบพิกัดฉาก

2. ระบบพิกัดทรงกระบอก (Cylindrical coordinate)



รูปที่ 2.5 ระบบพิกัดทรงกระบอก

เป็นระบบผสมระหว่างระบบพิกัดขั้วและ ระบบพิกัดฉากแกน (x, y) ในระบบพิกัดฉาก จะถูกแทนด้วย (r,θ) ในระบบพิกัดขั้ว ส่วนค่าของ z ทั้งสองระบบเป็นค่าเดียวกัน ดังนั้นระบบพิกัดทรงกระบอกประกอบด้วย 3 ค่าคือ (r,θ,z)

ระบบพิกัดทรงกระบอก เหมาะสำหรับอธิบายวัตถุ 3 มิติ ที่มีรูปทรงกระบอกในแนวตั้ง โดยหน้าตัดของรูปทรงนี้มี ในแนว xy ความสัมพันธ์ระหว่างระบบพิกัดทรงกระบอกและระบบพิกัดฉากมีดังนี้

พิจารณาในแนวแกน r มีองค์ประกอบอยู่สองแกนคือ x และ y โดยทำมุม θ กับแกน x จะได้

$$x = r\cos\theta$$
$$y = r\sin\theta$$

โดยที่ z มีค่าเท่ากันทั้งสองระบบพิกัด

พิจารณาค่า r จากสูตรของตรีโกนมิติ

$$r^2 = x^2 + y^2$$
$$r = \sqrt{x^2 + y^2}$$

หาค่ามุม θ จากทฤษฎีบทของพีธากอรัส

$$\tan\theta = \frac{y}{x}$$
$$\theta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$$

3. ระบบพิกัดทรงกลม (Spherical coordinate)

ระบบพิกัดทรงกลมเป็นการบอกตำแหน่ง ที่ออกแบบมาใช้อธิบายตำแหน่งของวัตถุบนผิวทรงกลม โดยประกอบด้วย 3 ค่า คือ ρ,θ,ϕ

ρ คือ ระยะทาง (รัศมี) ที่วัดจากจุด $(0,0,0)$ ถึงจุด (x,y,z)

θ คือมุมในระนาบ xy ของเวกเตอร์ $x\vec{i}+y\vec{j}$ ทำมุมกับแกน x โดยมีค่าอยู่ในช่วง $0\le\theta<2\pi$

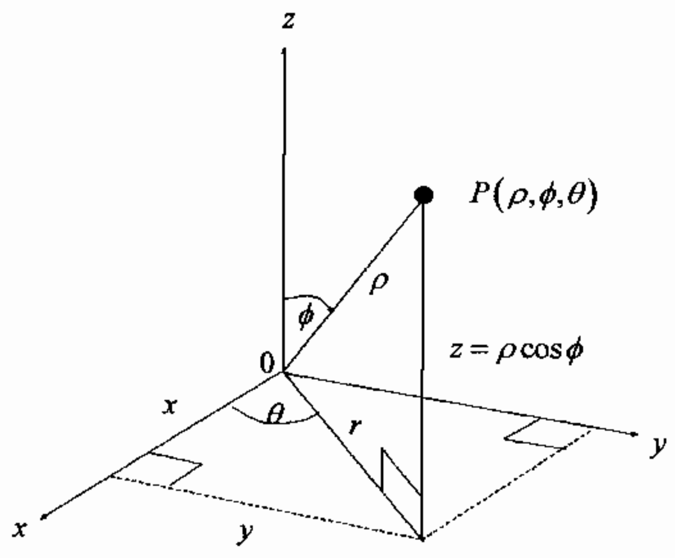
ϕ คือมุมที่เวกเตอร์ $x\vec{i}+y\vec{j}+z\vec{k}$ ทำมุมกับแกน z โดยมีค่าอยู่ในช่วง $0\le\phi<\pi$

เราจะพิจารณาทั้งสามแกนคือ xyz และมีมุมที่เกี่ยวข้องสองมุมคือ θ และ ϕ

พิจารณาความสัมพันธ์ระหว่าง ρ,θ,ϕ

ค่า ρ มีองค์ประกอบอยู่สองแกนคือ z และ r โดยทำมุม ϕ กับแกน z จะได้

$$z = \rho\cos\phi$$
$$r = \rho\sin\phi$$



รูปที่ 2.6 ระบบพิกัดทรงกลม

พิจารณาค่า r มีองค์ประกอบอยู่ในแนวแกน x และ y โดยทำมุม θ กับแนวแกน x จะได้

$$x = r\cos\theta$$

เมื่อ

$$r = \rho\sin\phi$$

จะได้

$$x = \rho\sin\phi\cos\theta$$

$$y = r\sin\theta$$

เมื่อ

$$r = \rho\sin\phi$$

จะได้

$$y = \rho\sin\phi\sin\theta$$

จากระบบพิกัดฉาก

$$r^2 = x^2 + y^2$$

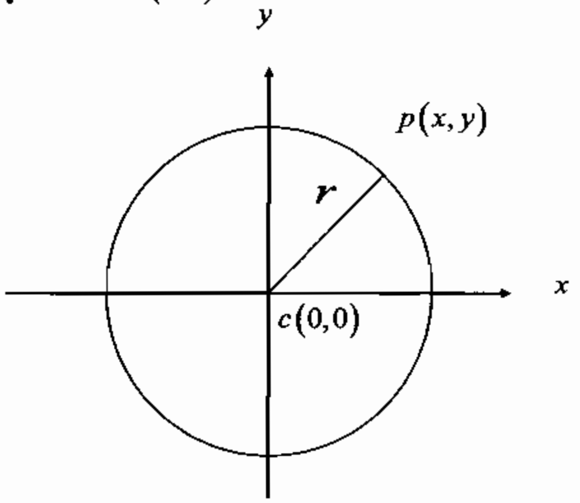
เมื่อมีค่า ρ เข้ามาเกี่ยวข้องด้วยจะได้เป็น

$$\rho^2 = z^2 + r^2$$

$$\rho^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

2.4 สมการวงกลม

1. วงกลมที่มีจุดศูนย์กลางที่ $(0,0)$



รูปที่ 2.7 วงกลมที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด $(0,0)$

$p(x,y)$ เป็นจุดใดๆ บนวงกลมที่มี $(0,0)$ คือจุดศูนย์กลาง รัศมี r หน่วย สมการวงกลมที่จุด $(0,0)$ คือ

$$r^2 = x^2 + y^2$$

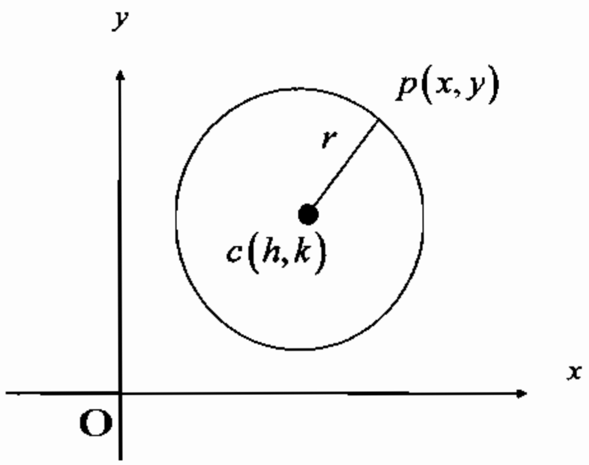
หมายเหตุ ถ้า

$r^2 > 0$ เป็นวงกลม

$r^2 < 0$ ไม่เป็นวงกลม

$r^2 = 0$ เป็นวงกลมจุด (point circle)

2. วงกลมที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด (h,k)



รูปที่ 2.8 วงกลมที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด (h,k)

ให้ $p(x,y)$ เป็นจุดใดๆบนวงกลมที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด (h,k) รัศมียาว r จะได้สมการ

$$r=\sqrt{(x-h)^2+(y-k)^2}$$

$$r^2=(x-h)^2+(y-k)^2 \qquad (*)$$

จากสมการ $(*)$ เขียนให้อยู่ในรูปทั่วไปของสมการวงกลมเป็น

$$x^2+y^2+Dx+Ey+F=0 \qquad (**)$$

นำสมการ $(**)$ จัดเป็นสมการรูปมาตรฐานได้ดังนี้

$$\left(x^2+Dx+\frac{D^2}{2}\right)+\left(y^2+Ey+\frac{E^2}{2}\right)=\frac{D^2}{2}+\frac{E^2}{2}-F$$

$$\left(x^2+\frac{D}{2}\right)^2+\left(y^2+\frac{E}{2}\right)^2=\frac{D^2+E^2-4F}{4}$$

เทียบสมการ

$$r^2=(x-h)^2+(y-k)^2$$

จะได้

$$h=-\frac{D}{2},k=-\frac{E}{2},r^2=\frac{D^2+E^2-4F}{4}$$

หรือ

$$r=\frac{\sqrt{D^2+E^2-4F}}{2}$$

ดังนั้นวงกลมที่จุด

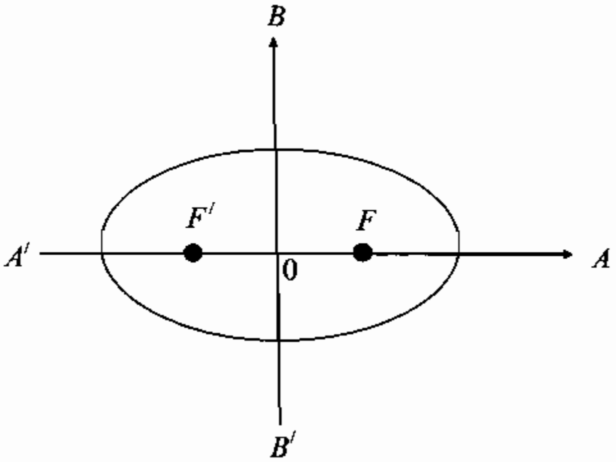
$$\left(-\frac{D}{2},-\frac{E}{2}\right)$$

มีรัศมียาว

$$\frac{\sqrt{D^2+E^2-4F}}{2}$$

2.5 สมการวงรี

คือเซตของจุดทุกจุดบนระนาบ ซึ่งผลบวกของระยะจากจุดใดๆ ไปยังจุดคงที่ 2 จุด มีค่าคงตัวเสมอ



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบของรูปวงรี

จากรูปที่ 2.9

จุด F, F' คือจุดคงที่ และเรียกว่าจุดโฟกัส

เส้น AA' คือเส้นที่ลากผ่านจุดโฟกัส และตัดกราฟ เรียกว่าแกนหลักของวงรี

จุด A, A' คือจุดที่แกนหลักตัดกับกราฟ เรียกว่าจุดยอด

จุด 0 ซึ่งเป็นจุดกึ่งกลางระหว่าง F, F' เรียกว่าจุดศูนย์กลางของวงรี

เส้น B, B' คือเส้นที่ตั้งฉากกับแกนหลัก ณ จุดศูนย์กลาง เรียกว่าแกนรอง

แกนเอก ผลบวกมีค่าคงตัว $= 2a$

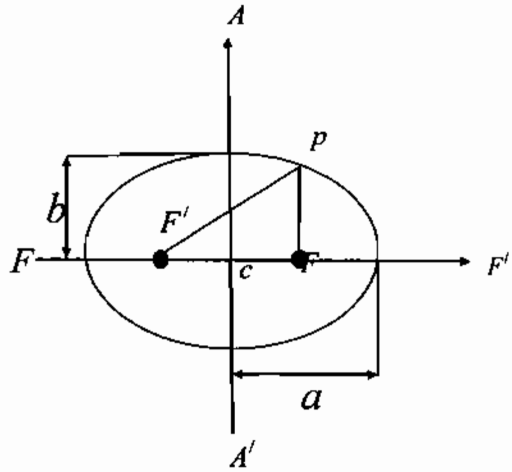
แกนโท ผลบวกมีค่าคงตัว $= 2b$

ความสัมพันธ์ของค่าคงที่ของแกนบวกและแกนโท คือ $a^2 = b^2 + c^2$

ซึ่งสมการวงรีก็พิจารณาเช่นเดียวกับสมการวงกลม คือจะพิจารณาที่จุด $(0,0)$ และจุด (h,k) ที่อยู่บนแกน xy แต่จะต่างกันที่วงรีประกอบด้วยแกนเอก และแกนโท

1. ที่จุด $(0,0)$

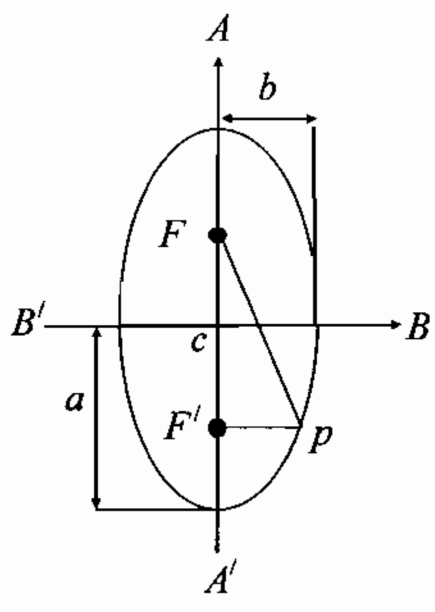
- แกนเอกในแนวแกน x



รูปที่ 2.10 วงรีที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด $(0,0)$ แกนเอกในแนวแกน x

สมการ $$\frac{x^2}{a^2}+\frac{y^2}{b^2}=1$$

- แกนเอกในแนวแกน y

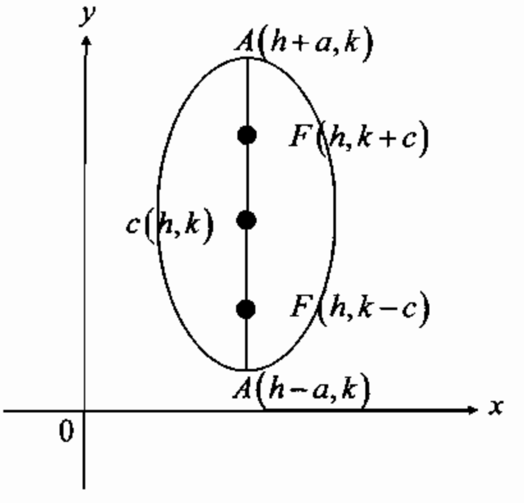


รูปที่ 2.11 วงรีที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด $(0,0)$ แกนเอกในแนวแกน y

สมการ $$\frac{x^2}{b^2}+\frac{y^2}{a^2}=1$$

2. ที่จุด (h,k)

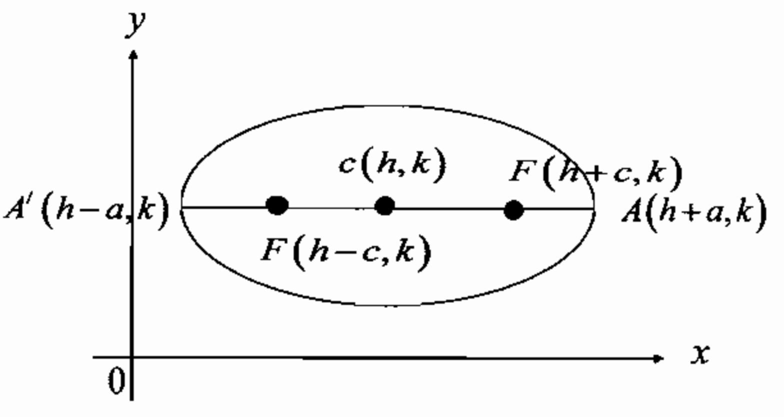
- แนวแกนเอกในแนวแกน y



รูปที่ 2.12 วงรีที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด (h,k) แกนเอกในแนวแกน y

สมการ $$\frac{(x-h)^2}{a^2}+\frac{(y-k)^2}{b^2}=1$$

- แนวแกนเอกในแนวแกน x



รูปที่ 2.13 วงรีที่มีจุดศูนย์กลางที่จุด (h,k) แกนเอกในแนวแกน x

สมการ
$$\frac{(x-h)^2}{b^2}+\frac{(y-h)^2}{a^2}=1$$
รูปทั่วไปของสมการวงรีคือ

$Ax^2+By^2+Cx+Dy+E=0; A\neq B\neq 0; A,B$ มีเครื่องหมายเดียวกัน

2.6 เฮล็มโฮลซ์ (Helmholtz differential equation)

เมื่อทราบถึงลักษณะและสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคในแต่ละระบบพิกัดแล้วต่อมาเราจะมาพิจารณาในส่วนของรูปแบบการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่เคลื่อนที่ใน Quadrupole Mass filter ซึ่งอนุภาคที่เข้าไปนั้นจะเคลื่อนที่แบบเกลียว แต่รูปแบบที่เป็นเกลียวนั้น ระยะรัศมีที่เริ่มจากจุดเริ่มต้น 0,0 นั้นไม่ได้มีค่าเท่ากันเพราะในตามหลักของความเป็นจริงของการเคลื่อนที่ของอนุภาคภายใต้การได้รับพลังงานนั้น เราไม่สามารถกำหนดให้อนุภาคเคลื่อนที่ไปตามเส้นทางที่เรากำหนดได้ 100 เปอร์เซ็นต์ ดังนั้นเราจะต้องพิจารณารูปแบบการเคลื่อนที่ของอนุภาคที่เคลื่อนที่เป็นแบบวงรี ที่ระยะรัศมีมีค่าไม่เท่ากันจากจุดเริ่มต้น และจะพิจารณาจุดเริ่มต้นที่ $(0,0)$

อธิบายโดยใช้สมการเริ่มต้นเชิงอนุพันธ์ เฮล็มโฮลซ์ (Helmholtz differential equation) เป็นสมการแบบอิลิปติก (Elliptic) ที่สามารถอธิบายการเคลื่อนที่ของวัตุในพิกัดทรงรีได้ดีที่สุด
ซึ่งมีรูปทั่วไปดังนี้
$$\nabla^2 U+k^2 U=0$$
โดย K เป็นค่าคงตัว และ ∇^2 คือลาปาเซียน (Laplacian) ในระบบพิกัดคาร์ทีเซียน (Cartesian coordinate system) 2 มิติ
$$\nabla^2=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}$$
ดังนั้น สมการเฮล็มโฮลซ์ในระบบพิกัดคาร์ทีเซียน 2 มิติคือ
$$\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 U}{\partial y^2}+k^2 U=0 \tag{2.15}$$
จาก *(2.15)* แปลงพิกัดของ x และ y ให้เป็นพิกัดของ elliptic โดยแกน x และ y มีค่าเท่ากับ
$$x=f\cosh\xi\cos\eta \tag{2.16}$$
$$y=f\sinh\xi\sin\eta \tag{2.17}$$
จากสมการที่ *(2.16)* หาค่าของ x^2
$$x^2=f^2\cosh^2\xi\cos^2\eta \tag{2.18}$$
จาก
$$\cosh^2\xi=\frac{1}{2}\left[1+\cosh(2\xi)\right] \tag{2.19}$$
$$\cos^2\eta=\frac{1}{2}\left[1+\cos(2\eta)\right] \tag{2.20}$$

แทนลงใน (2.18) จะได้

$$x^2 = f^2\left\{\frac{1}{2}\left[1+\cosh\left(2\xi\right)\right]\right\}\left\{\frac{1}{2}\left[1+\cos\left(2\eta\right)\right]\right\}$$

$$x^2 = \frac{f^2}{4}\left[1+\cosh\left(2\xi\right)\right]\left[1+\cos\left(2\eta\right)\right] \tag{2.21}$$

จากสมการที่ (2.17) หาค่า y^2 จะได้

$$y^2 = f^2\sinh^2\xi\sin^2\eta \tag{2.22}$$

จาก

$$\sinh^2\xi = \frac{1}{2}\left[\cosh\left(2x\right)-1\right]$$

$$\sin^2\eta = \frac{1}{2}\left[1+\cos\left(2\eta\right)\right]$$

แทนลงใน (2.22) จะได้

$$y^2 = f^2\left\{\frac{1}{2}\left[\cosh\left(2\xi\right)-1\right]\right\}\left\{\frac{1}{2}\left[1-\cos\left(2\eta\right)\right]\right\}$$

$$y^2 = \frac{f^2}{4}\left[\cosh\left(2\xi\right)-1\right]\left[1-\cos\left(2\eta\right)\right] \tag{2.23}$$

ในการหาผลเฉลยของ (2.15) เราจะใช้วิธีการแยกตัวแปร ซึ่งเป็นวิธีพื้นฐานที่สำคัญในการหาผลเฉลยของสมการเชิงอนุพันธ์ย่อย โดยสมมุติผลเฉลยให้อยู่ในรูปของผลคูณของฟังก์ชั่นของตัวแปรต้น คือ

$$U\left(\xi,\eta\right) = R\left(\xi\right)\Phi\left(\eta\right) \tag{2.24}$$

โดยที่ R ขึ้นอยู่กับค่าของ ξ

Φ ขึ้นอยู่กับค่าของ η

จากสมการเริ่มต้นที่ (2.15) เมื่อแทนตัวแปรจากสมการที่ (2.21),(2.23) และ (2.24) และดิฟเฟอร์เรนชิเอตเทียบกับแต่ละตัวแปรจะได้

$$\left[\frac{\Phi\left(\eta\right)}{\frac{f^2}{4}A}\right]\frac{d^2}{d\left[1+\cosh\left(2\xi\right)\right]}R\left(\xi\right)+\left[\frac{R\left(\xi\right)}{\frac{f^2}{4}B}\right]\frac{d^2}{d\left[1-\cos\left(2\eta\right)\right]}\Phi\left(\eta\right)+k^2R\left(\xi\right)\Phi\left(\eta\right)=0 \tag{2.25}$$

เมื่อกำหนดให้ให้

$$A = 1+\cos 2\eta$$

$$B = \cosh\left(2\xi\right)-1$$

นำค่า $R\left(\xi\right),\Phi\left(\eta\right)$ หารตลอดทุกพจน์ จะได้

$$\left[\frac{1}{R\left(\xi\right)\frac{f^2}{4}A}\right]\frac{d^2}{d\left[1+\cosh\left(2\xi\right)\right]}R\left(\xi\right)+\left[\frac{1}{\Phi\left(\eta\right)\frac{f^2}{4}B}\right]\frac{d^2}{d\left[1-\cos\left(2\eta\right)\right]}\Phi\left(\eta\right)+k^2=0 \tag{2.26}$$

จาก (2.26) นำค่า $\frac{f^2}{4}$ คูณทุกพจน์ จะได้

$$\left[\frac{1}{R(\xi)A}\right]\frac{d^2}{d\left[1+\cosh(2\xi)\right]}R(\xi)+\left[\frac{1}{\Phi(\eta)B}\right]\frac{d^2}{d\left[1-\cos(2\eta)\right]}\Phi(\eta)+\frac{k^2f^2}{4}=0 \quad (2.27)$$

จาก (2.27)ประกอบด้วยสามพจน์ พจน์แรกเป็นฟังก์ชั่นที่ของ ξ ส่วนพจน์ที่สองเป็นฟังก์ชั่นของ η และพจน์ที่สามเป็นค่าคงที่ เราจะแยกสมการที่ (2.27) ให้เป็นสองสมการที่เป็นค่าของแต่ละฟังก์ชั่น ซึ่งสมการที่ได้จะเป็นจริงเมื่อแต่ละข้างเท่ากับค่าคงที่ a แยกได้สองสมการดังนี้

$$\left[\frac{1}{\Phi(\eta)B}\right]\frac{d^2}{d\left[1-\cos(2\eta)\right]}\Phi(\eta)+\frac{k^2f^2}{4}=a \quad (2.28)$$

$$\left[\frac{1}{R(\xi)A}\right]\frac{d^2}{d\left[1+\cosh(2\xi)\right]}R(\xi)+\frac{k^2f^2}{4}=a \quad (2.29)$$

ใน (2.28) คูณตลอดทุกพจน์ด้วยค่า $B\Phi(\eta)$ และ (2.29) คูณตลอดทุกพจน์ด้วยค่า $AR(\xi)$ แล้วจัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\frac{d^2}{d\left[1-\cos(2\eta)\right]}\Phi(\eta)+\left[a-q\right]B\Phi(\eta)=0 \quad (2.30)$$

$$\frac{d^2}{d\left[1+\cosh(2\xi)\right]}R(\xi)-\left[a-q\right]AR(\xi)=0 \quad (2.31)$$

เมื่อกำหนดให้

$$q=\frac{k^2f^2}{4}$$

ใน (2.30) และ(2.31) และเมื่อจัดรูปสมการใหม่อีกครั้งจะได้ดังสมการด้านล่าง

$$\frac{d^2}{d\eta^2}\Phi(\eta)+\left[a-2q\cos(2\eta)\right]\Phi(\eta)=0 \quad (2.32)$$

$$\frac{d^2}{d\xi^2}R(\xi)-\left[a-2q\cosh(2\xi)\right]R(\xi)=0 \quad (2.33)$$

เมื่อจัดรูปสมการให้เป็นไปตามสมการที่ (2.32) และ (2.33) แล้วจะเห็นว่าสมการทั้งสองมีรูปแบบเช่นเดียวกับสมการทางคณิตศาสตร์ที่มีชื่อว่า Mathieu function ซึ่งเป็นฟังก์ชั่นเดียวที่เป็นผลรวมของหลายๆปัญหาพิเศษทางฟิสิกส์ ดังนั้น (2.32) จึงมีชื่อเรียกใหม่ว่า Angular Mathieu function (AMF) ซึ่งเป็นสมการดิฟเฟอร์เรนเชียลอันดับสองที่เกี่ยวข้องกับมุม $\Phi(\eta)$ และผลเฉลยของสมการนี้จะเป็นการเคลื่อนที่แบบซิมเปิลฮาร์โมนิค และ (2.33) เป็นค่าของรัศมีเชิงมุมมีชื่อเรียกใหม่ว่า Radial Mathieu function (RMF) ซึ่งผลเฉลยจะเป็นแบบเบสเซลฟังก์ชั่น (Bessel function)

บทที่ 3

การศึกษาและขั้นตอนการดำเนินงาน

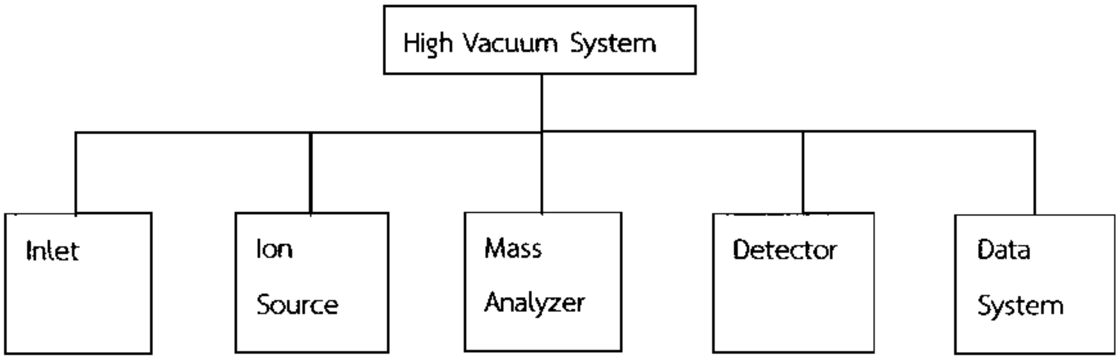
จากหลักการของอนุภาคที่มีประจุเมื่อวิ่งเข้าไปในบริเวณที่มีสนามแม่เหล็กจะเกิดปฏิกิริยากับสนามแม่เหล็กแล้ว ความรู้นี้สามารถนำใช้หาค่ามวลและรัศมีของการเคลื่อนที่ได้ จากกรณีที่เกี่ยวข้องกับ สนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็กดูซึ่งได้จากสมการ และคุณสมบัติเบื้องต้นดังที่กล่าวมาแล้ว นักวิทยาศาสตร์จึงได้ประยุกต์วิธีนี้สร้างเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ขึ้นมาใช้วิเคราะห์มวลเรียกว่า Mass spectrometry, MS ซึ่งนำมาใช้กับงานในเชิงวิเคราะห์สาร เพื่อหาค่ามวลและหาองค์ประกอบในสารได้ เครื่องมือชนิดนี้ สามารถนำไปใช้งานได้ทั้งในภาคอุตสาหกรรม สถาบันการศึกษา ห้องปฏิบัติการเอกชน และสถาบันวิทยาศาสตร์แห่งชาติ

3.1 Mass spectrometry (MS)

คือเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีและมวลโมเลกุลของสาร เพื่อตรวจสอบว่าสารตัวอย่างนั้นประกอบด้วยองค์ประกอบชนิดใดบ้าง ปริมาณเท่าใด โดยการให้พลังงานที่มากพอ จนทำให้สารที่เข้าไปนั้นแตกตัวเป็นไอออน จากนั้นจะแยกไอออนที่เกิดขึ้นตามอัตราส่วนของค่ามวลต่อประจุ (Mass to charge ratio, m/z) แล้วแปลงเป็นเส้นสเปคตรัมออกมา ตามจำนวนของไอออน โดยที่แกน x คือค่าของ m/z แกน y คือค่าของ % ค่าความเข้มข้นของจำนวนไอออน แล้วนำเส้นสเปกตรัมมาเทียบกับฐานข้อมูลของมวลที่มีอยู่ภายในโปรแกรมของเครื่อง

3.2 ส่วนของแผนผังการทำงานโดยรวมของเครื่อง MS

แผนผังการทำงานภายในหลักๆของเครื่อง MS ประกอบส่วนต่างๆดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนผังการทำงานของ MS

เครื่อง MS จะต้องทำงานภายใต้สุญญากาศ (Vacuum System) เพื่อไม่ให้มีอนุภาคอื่นไปรบกวนอนุภาคที่อยู่ภายในเครื่องได้ โดยจะกล่าวถึงหลักการของแต่ละส่วนดังนี้คือ ส่วนนำสารตัวอย่าง (Inlet), แหล่งผลิตไอออน (Ion Source), หน่วยวิเคราะห์มวล (Mass Analyzer, Ion Separation), หน่วยตรวจวัดไอออน (Ion Detection, Detector)

โดยจะกล่าวถึงรายละเอียดของส่วนต่างๆดังนี้

1. ส่วนนำสารตัวอย่าง (Inlet)

สารตัวอย่างที่สามารถระเหยได้ง่ายหรือสารที่ที่มีสภาวะเป็นก๊าซจะใช้วิธีการนำสารตัวอย่างผ่านเครื่อง Gas Chromatograph (GC) ส่วนสารที่มีความดันไอไม่สูงพอที่จะกลายเป็นไอในสภาวะปกติ แต่มีความเสถียรต่อความร้อน จะใช้วิธี direct inlet probes ซึ่งเป็นการใส่สารตัวอย่างเข้าไปใน ion source โดยตรง โดยใส่สารตัวอย่างลงในหลอดแก้วขนาดเล็ก ส่วนรอบของ probe จะสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 800 องศาเซลเซียส ในการทำให้สารระเหยกลายเป็นไอ

2. แหล่งผลิตไอออน (Ion Source)

แหล่งผลิตไอออนเป็นส่วนที่ทำให้โมเลกุลของสารตัวอย่างเกิดเป็นไอออนหรือแตกตัวเป็นไอออนย่อย เทคนิคที่ทำให้สารแตกตัวเป็นไอออน (Ionization) มีหลายเทคนิค ซึ่งแต่ละเทคนิคจะมีผลทำให้ไอออนของสารเดียวกันมีรูปแบบการแตกตัวที่ต่างกันได้ ดังนั้นการใช้เทคนิค mass spectrometry จึงต้องมีการระบุวิธีที่ใช้ในการผลิตไอออนด้วย

3. หน่วยวิเคราะห์มวล (Mass analyzer)

เป็นส่วนที่ใช้แยกไอออนออกตามขนาดของมวลต่อประจุ (m/z) ซึ่งมีหลายชนิดคือ

- Magnetic Field Analyzer .ใช้หลักการคือไอออนที่ทีมวลต่างกันจะมีความเร็วต่างกันและถูกเหวี่ยงเนื่องจากสนามแม่เหล็กด้วยวิถีโค้งต่างกัน จึงสามารถแยกไอออนได้ตามค่า (m/z)

- Time of Flight analyzer วัดความแตกต่างของมวลของไอออน โดยใช้ความแตกต่างของเวลาที่ไอออนจะไปถึง Detector

- Quadrupole Ion Storage/Ion trap ไอออนที่เกิดขึ้นถูกเก็บไว้ใน Trap ชั่วคราวแล้วจะค่อยๆถูกปล่อยออกสู่ Detector

- Quadrupole Mass filter สนามแม่เหล็กไฟฟ้า ส่งผลให้ไอออนเกิดการสั่นที่แตกต่างกัน ไอออนที่มีมวลเบาจะชนขั้วบวก ไอออนที่มีมวลมากกว่าจะชนขั้วลบ ส่วนไอออนที่มีมวลพอเหมาะจะผ่านออกสู่ Detector ได้

4. หัวตรวจวัด (Detector)

เมื่อไอออนบวกเข้ามายัง Detector มันจะชนกับกล่องโลหะ ไอออนบวกจะรับอิเล็กตรอนจากผิวโลหะเพื่อทำให้ตัวเองเป็นกลาง จากนั้นปริมาณอิเล็กตรอนที่ถูกไอออนบวกดูดเข้าไป จะทำให้ค่าการไหลขอกระแสอิเล็กตรอนเปลี่ยนแปลง ซึ่งวัดค่าได้ มวลของไอออนที่ Detect ได้ จะสัมพันธ์กับค่าสนามแม่เหล็กที่เราใช้

ชนิดของ Detector มี 5 ชนิดคือ

- Faraday cup detector
- Electron multiplier detector
- Scintillation counter detector
- Photographic plate detector

3.3 การประยุกต์ใช้งาน

การประยุกต์ใช้งาน Mass Spectrometry แบ่งตามประเภทดังนี้

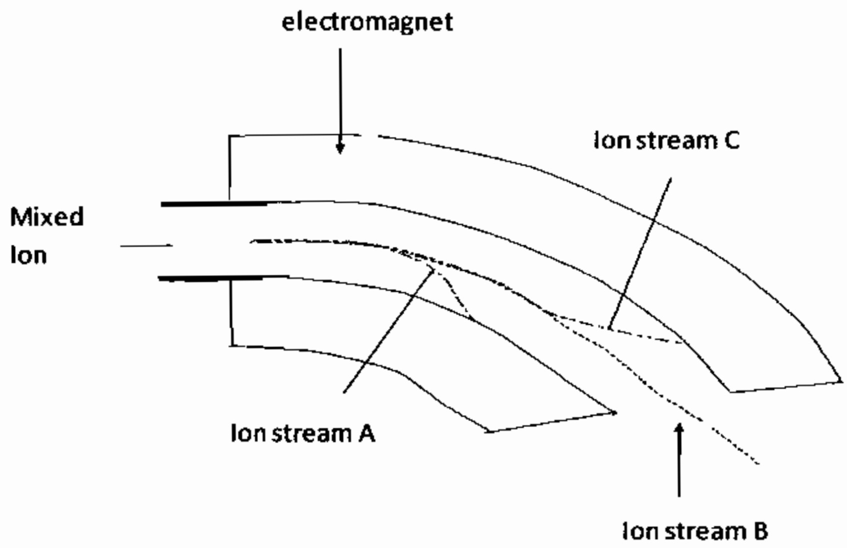
- ด้านเคมี : ใช้ในการหาคุณลักษณะโครงสร้าง ขององค์ประกอบตามธรรมชาติ และองค์ประกอบสังเคราะห์ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากแมสสเปกตรัมมีประโยชน์ในการหามวลโมเลกุลของสาร และสามารถคาดเดาสูตรโครงสร้างจากรูปแบบการแตกตัวของโมเลกุล
- ด้านเทคโนโลยีชีวภาพ : วิเคราะห์สารจำพวก Protiens,Peptides,Oligonucleotides
- ด้านเภสัชกรรม : Drug discovery, combinatorial chemistry,เภสัชจลนศาสตร์,Drug metabolism
- ด้านการแพทย์ : Neonatal screening,hemogrobin analysis, drug testing
- ด้านสิ่งแวดล้อม : PHAs,PCBs,คุณภาพน้ำ,สิ่งปนเปื้อนในอาหาร
- ด้านธรณีวิทยา : องค์ประกอบน้ำมัน,Carbon dating

3.4 วิธีการวิเคราะห์มวล (Mass analyzer)

ต่อจากหัวข้อที่ 3.2.3 โดยจะกล่าวถึงรายละเอียดและสูตรต่างๆที่เกี่ยวข้องในแต่ละวิธีการวิเคราะห์

1. Magnetic sector

วิธีนี้ใช้หลักการแยกไอออนที่มีมวลและความเร็วต่างกันโดยไอออนที่มีมวลต่างกันจะถูกเหวี่ยงด้วยวงโคจรหรือค่ารัศมีต่างกัน จากรูปที่ 3.2 เมื่อไอออนเคลื่อนที่ออกจากแหล่งกำเนิด ด้วยความเร่ง และมีความเร็วสูง แล้ววิ่งเข้ามาถึงในส่วนของ Magnetic sector จะถูกแรงจากสนามแม่เหล็กกระทำให้เคลื่อนที่เป็นวงโค้ง กำหนดให้ไอออนมีทิศทางตั้งฉากกับสนามแม่เหล็ก จะสามารถแยกค่า (m/z) ออกมาได้ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ไอออนบวกหักเหในสนามแม่เหล็ก

โดยที่ไอออนที่มีมวลน้อยจะหักเหมากกว่าไอออนที่มีมวลมาก และไอออนที่มีประจุ $2+$ จะหักเหมากกว่าประจุ $1+$ จะเข้าใจได้มากขึ้นเมื่อเราพิจารณาตัวแปลเหล่านี้ในรูปอัตราส่วน มวลต่อประจุ (m/z) ตัวอย่างเช่นถ้าไอออนมีมวล 28 ประจุ $1+$ค่า m/z จะเท่ากับ 28 ส่วนไอออนที่มีมวล 56 มีค่าประจุ $2+$ ก็จะมีค่า m/z เท่ากับ 28 เช่นเดียวกัน ถ้าดูจากรูปที่ 3.2 จะเห็นว่าไอออน A หักเหมากที่สุด แสดงว่ามีค่า มวลต่อประจุน้อยสุด ส่วนไอออน C หักเหน้อยสุดแสดงว่ามีค่ามวลต่อประจุมากที่สุด ถ้าพิจารณาจากรูป จะเห็นว่าไอออน B สามารถวิ่งผ่านออกไปได้ชนิดเดียวโดยไม่ชนหายออกไปด้านข้าง และเคลื่อนที่ไปถึง Detector วัดค่า m/z ออกมาโดยเทียบกับฐานข้อมูลอ้างอิงที่มีอยู่แล้วในเครื่อง

จากรูปที่ 3.2 เมื่อไอออนเคลื่อนที่เข้าไปถึง Magnetic sector ด้วยพลังงานจลน์ (T) ค่าหนึ่ง และมีความเร็ว v พลังงานทั้งหมดที่ให้เข้าไปจะมีค่าเท่ากับพลังงานจลน์ของไอออน Equation Section (Next)

$$T = qV = \frac{1}{2}mv^2 \tag{3.1}$$

$$qV = \frac{1}{2}mv^2 \tag{3.2}$$

$$v = \sqrt{\frac{2qV}{m}} \tag{3.3}$$

เมื่อ (3.3) คือ ความเร็วของอนุภาคที่เคลื่อนที่ใน Magnetic sector ซึ่งขึ้นอยู่กับรากที่สองของค่าความต่างศักย์ V ที่ให้เข้าไปและมวล m ของไอออน

เมื่ออนุภาควิ่งเข้าไปในบริเวณที่สนามเหล็กและมีทิศทางตั้งฉากกัน จะมีแรงกระทำเข้าสู่ศูนย์กลาง : มีค่าเท่ากับแรงทางสนามแม่เหล็กที่กระทำต่อไอออน

$$F_c = qvB \tag{3.4}$$

$$\frac{mv^2}{r} = qvB \tag{3.5}$$

$$\frac{mv}{r} = qB \tag{3.6}$$

นำ (3.3) แทนค่าใน(3.6) จะได้

$$r^2 = \frac{2mV}{B^2 q} \tag{3.7}$$

เมื่อพิจารณาค่ามวล/ประจุ

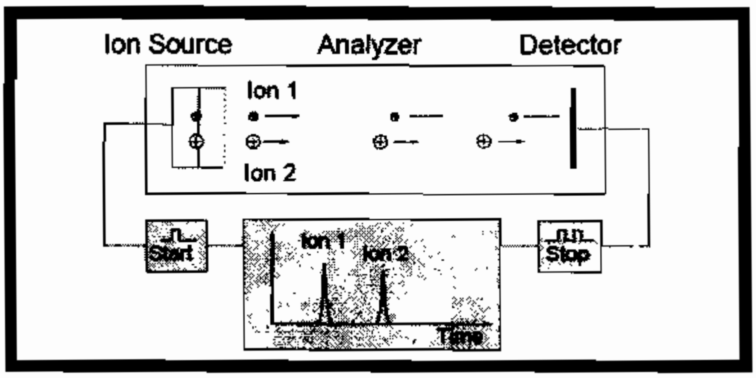
$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V} \tag{3.8}$$

เมื่อ q =z คือค่าของประจุ

จาก (3.7) จะเห็นว่าค่าความโค้งรัศมีขึ้นอยู่กับรากที่สอง m และ V ถ้าเรากำหนดให้ V และ B เป็นค่าคงที่ ค่าของรัศมีความโค้งจะแปรผันตามค่า m ของไอออน กล่าวคือถ้ามวลมากรัศมีความโค้งก็จะมาก ถ้ามวลน้อยรัศมีความโค้งก็จะมีค่าน้อยตามด้วยเช่นกัน และจาก (3.8) ถ้าเราให้ค่าสนามแม่เหล็ก และ ค่าความต่างศักย์คงที่ก็จะได้ค่า m/z ออกมาที่มีรัศมีสัมพันธ์กัน

2. Time – of – flight

Time of Flight mass spectrometer (TOF - MS) เป็นหลักการวิเคราะห์ค่ามวล/ประจุ เป็นอีกวิธีหนึ่ง เช่นเดียวกันกับ Magnetic sector แต่หลักการจะต่างกันคือ TOF จะวัดเวลาที่ใช้ในการเคลื่อนที่ของกลุ่มไอออนที่เคลื่อนที่ไปถึงหัวตรวจวัด โดยที่กลุ่มของไอออนที่วิเคราะห์นั้นมีมวลไม่เท่ากัน แต่ได้รับพลังงานชนิดเดียวกัน แล้วถูกเร่งให้เคลื่อนที่เข้าไปใน TOF-MS ด้วยระยะทางเท่ากัน ไอออนที่มีมวลเบาจะเคลื่อนที่ไปถึงหัวตรวจวัดได้เร็วกว่าไอออนที่มีมวลหนัก (ถ้าเทียบสองไอออนที่มีมวลต่างกัน) ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ลักษณะการทำงานของ Time of flight

จากรูปที่ 3.3 จะเห็นว่ามีไอออน 2 ตัวที่มีมวลต่างกัน เคลื่อนที่เข้าไปใน Time of flight และเคลื่อนที่ไปถึงตัวตรวจวัด โดยระยะทางเท่ากัน แต่เวลาในการเคลื่อนที่ต่างกัน เนื่องจากไอออนที่มีมวลต่างกันแต่ใช้พลังงานจลน์เท่ากัน ดังนั้นความเร็วจึงขึ้นอยู่กับมวลของไอออน ไอออนที่มีมวลน้อยจะเคลื่อนที่ได้เร็วกว่าไอออนที่มีมวลมากกว่า (ถ้าเทียบสองตัวของไอออน) ถ้าดูจากกราฟจะเห็นว่าไอออนที่ 1 ที่มีมวลน้อยกว่าใช้เวลาน้อยกว่าในการเคลื่อนที่ไปถึงหัวตรวจวัด

สมการที่เกี่ยวข้อง

$$T = \int \frac{dz}{v(z)} = \sqrt{\frac{m}{q}} \int \frac{dz}{\sqrt{2U(z)}} \tag{3.9}$$

เมื่อ T คือเวลาที่ไอออนเคลื่อนที่

$U(z)$ คือศักย์ไฟฟ้า $(Volt)$

m คือมวลของไอออน (kg)

$v(z)$ คือความเร็วของไอออนที่มีมวล m และมีประจุ $q(m/s)$

Q คือประจุของไอออนมีค่า 1.602×10^{-19} คูลอมบ์

dz คือระยะทางการเคลื่อนที่ของไอออน

จากสมการข้างต้น จะได้

$$S = vT \rightarrow T = \frac{S}{v} \tag{3.10}$$

พิจารณาสมการส่วนย่อย จะได้

$$dT = \frac{dz}{v(z)}$$

$$\int dT = \int \frac{dz}{v(z)}$$

$$T = \int \frac{dz}{v(z)} \tag{3.11}$$

หาค่า v จากสมการที่ (3.12) จาก

$$U = mgs \tag{3.12}$$

เมื่อ m คือมวลของประจุ

g คือแรงโน้มถ่วงของสนามแม่เหล็ก

s คือระยะทาง

ดังนั้นจะได้ว่า

$$U = mgs \rightarrow \frac{1}{2}mv_{(z)}^2 = E \tag{3.13}$$

จากกฎการอนุรักษ์พลังงานจะได้

$$E_i = E_f$$

$$qE_z + \frac{1}{2}mv_{(z)}^2 = qE_z + \frac{1}{2}mv_{(z)}^2$$

$$qE_z = \frac{1}{2}mv_{(z)}^2 \tag{3.14}$$

หรือ

$$v_{(z)}^2 = \frac{2qE_z}{m} \tag{3.15}$$

และจากสนามไฟฟ้าเท่ากับเกรเดียนต์ของศักย์ไฟฟ้าจะได้

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}U(z) \tag{3.16}$$

เนื่องจากคิดเฉพาะในแนวแกน z จะได้

$$Z\vec{E} = Z\left(-\vec{\nabla}U(z)\right) \tag{3.17}$$

$$Z\vec{E} = -Z\left(\frac{\partial U(z)}{\partial X}\hat{i} + \frac{\partial U(z)}{\partial Y}\hat{j} + \frac{\partial U(z)}{\partial Z}\hat{k}\right)$$

$$Z\vec{E} = \left(0 + 0 + U(z)\right) - \hat{k}$$

$$Z\vec{E} = U(z)\hat{k}$$

$$\left|Z\vec{E}\right| = \sqrt{\left(U(z)\hat{k}\right)^2} \tag{3.18}$$

$$ZE = U(z) \tag{3.19}$$

แทนค่า ZE จาก *(3.18)* ลงใน *(3.14)*

$$v_{(z)}^2 = \frac{2qU_{(z)}}{m} \tag{3.20}$$

$$\therefore v = \sqrt{\frac{2qU_{(z)}}{m}} \tag{3.21}$$

ดังนั้นแทนค่า *(3.20)* ลงใน *(3.10)*
จะได้

$$T = \int \frac{dz}{v(z)} \rightarrow T = \int \frac{dz}{\sqrt{\dfrac{2qU(z)}{m}}} \tag{3.22}$$

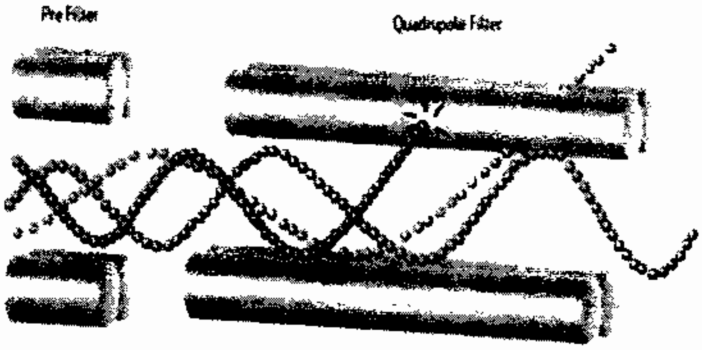
$$\therefore T = \sqrt{\frac{m}{q}} \int \frac{dz}{\sqrt{2U(z)}} \tag{3.23}$$

บทที่ 4

The Quadrupoles Mass Analyzer (QMS)

4.1 กระบวนการวัดมวลโดย (QMS)

เมื่อแก๊สถูกไอออไนซ์ ให้กลายเป็นประจุที่มีไอออนบวกและลบ จะถูกส่งผ่านเข้าไปในระบบจะปั๊มสุญญากาศโดยจะปั๊มเอาอนุภาคที่เป็นไอออนประจุลบออก นำเฉพาะอนุภาคที่เป็นไอออนบวกไปใช้ในการวิเคราะห์ โดยการให้พลังงานกับไอออนบวกและเพื่อทำให้เกิดความเร็วและเร่งให้ไอออนเคลื่อนที่เข้าไปใน QMS ที่เป็นส่วนที่ใช้ในการวิเคราะห์มวล ส่วนประกอบภายในของ QMS ประกอบด้วยแท่งแม่เหล็ก 4 แท่งที่วางขนานกันตามยาวทั้ง 4 แท่งดังรูป



รูปที่ 3.4 Quadrupoles magnet (IN Mass analyser)

ให้กระแส DC และ RF เข้าไปภายในแท่งแม่เหล็ก โดย แท่งตรงข้ามกันเป็นขั้วเดียวกัน คือขั้วบวกและขั้วลบ คือ $+\left[U+V\cos(\omega t)\right]$ และ $-\left[U+V\cos(\omega t)\right]$ เมื่อ U คือกระแสไฟฟ้าตรง (DC) และ $V\cos(\omega t)$ คือ กระแสไฟฟ้าสลับ (AC) ที่เกิดจากค่า RF การให้ค่าของความต่างศักย์เข้าไปเป็นการเป็นการให้กระแส ซึ่งจะทำให้อนุภาคที่มีประจุเป็นบวกที่เคลื่อนที่เข้าไปนั้น ถูกแรงทางแม่เหล็กไฟฟ้ากระทำ ให้เคลื่อนที่เป็นเกลียวรอบๆแท่งแม่เหล็กทั้ง 4 แท่ง อนุภาคจะวิ่งวนรอบๆจุดศูนย์กลาง หรือที่ระยะรัศมีของแท่งแม่เหล็กทั้ง 4 โดยระบบของเครื่องจะกำหนดอัตราส่วนของ U/V ให้พอดีกับ m/z ที่ต้องการให้เคลื่อนที่ถึงหัวตรวจวัด โดยเครื่องจะจำเพาะเจาะจงให้ได้ช่วงมวลตามที่เราจะวิเคราะห์หา หรือแบบทั่วไปก็ได้ โดยผู้ใช้สามารถกำหนดช่วงของมวลที่จะหาได้ ในกรณีของการกำหนดเจาะจงมวลที่จะวิเคราะห์หา ถ้ามวลของไอออนมีขนาดไม่พอดีกับขนาดของอัตราส่วน U/V ที่ให้เข้าไปอนุภาคจะเคลื่อนที่ไปชนกับของด้านข้างของแท่งแม่เหล็กขั้วใดขั้วหนึ่ง ซึ่งมันจะรับเอาอิเล็กตรอนแล้วทำตัวเองให้เป็นกลาง แล้วหายไป ไม่สามารถเดินทางไปถึงหัววัดได้ ซึ่งคุณสมบัติของมวลที่กำหนดนั้นแบ่งเป็นสองประเภทคือ Hight-pass Mass filter และ Low-pass Mass filter เมื่อ Hight-pass Mass filter คือแกนที่กำหนดให้มวลของไอออนที่มีค่าเบากว่าช่วงมวลที่ต้องการวิเคราะห์ หายไปตามแกนนี้ โดยมีค่าของ RF เป็นตัวกำหนด ส่วน Low-pass Mass filter มีความ

ในทางตรงกันข้ามคือ ไอออนที่มีมวลมากกว่าช่วงที่เราจะวิเคราะห์ จะสูญหายไปตามทางก่อนถึงหัววัด แกนนี้จะมีค่าของกระแส DC กำหนด

เมื่อไอออนที่สามารถเดินทางไปถึงหัวตรวจวัดได้แล้ว หัวตรวจวัดจะแปลงสัญญาณที่รับไอออนเข้าไปออกมาเป็นเส้น Mass Spectrum และเทียบกับฐานข้อมูลที่มีในเครื่องว่าเส้นสเปคตรัมที่เกิดขึ้นนั้น ตรงกับธาตุชนิดใดบ้างก็จะรู้ได้ว่า สารที่เราวิเคราะห์นั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใด และปริมาณเท่าใด ความสัมพันธ์ของกระแสที่ให้เข้าไปกับค่า m/z มีดังนี้

1. กำหนดอัตราส่วนของ U/V ให้มีค่าคงที่ แล้วแวรี่ค่าความถี่เชิงมุม ของอนุภาค
2. กำหนดอัตราความถี่เชิงมุมของอนุภาคให้เคลื่อนที่คงที่ แล้วเปลี่ยนค่าอัตราส่วนของ U/V

4.2 ที่มาของสมการ Mathieu Functions จากสมการ Helmholtz

จากสมการเริ่มต้นของ Helmholtz Equations ซึ่งเป็นสมการที่อธิบายการเคลื่อนที่ของอนุภาค แบบพิกัดวงรีได้ดีที่สุด Equation Section (Next)

$$\frac{1}{\sinh^2 u+\sin^2 v}\left[\frac{\partial^2 F}{\partial u^2}+\frac{\partial^2 F}{\partial v^2}\right]+\frac{\partial^2 F}{\partial z^2}+k^2F=0 \qquad (4.1)$$

จาก (4.1) แยกตัวแปรโดยให้ค่า F ขึ้นกับ 3 ค่า คือ

$$F(u,v,z)=U(u)V(v)Z(z) \qquad (4.2)$$

เมื่อนำ (4.2) แทนใน (4.1) แล้ว ดิฟเฟอร์เรนชิเอต เทียบกับตัวแปร $U(u)V(v)Z(z)$ จะได้

$$\frac{Z}{\sinh^2 u+\sin^2 v}\left[V\frac{d^2U}{du^2}+U\frac{d^2V}{dv^2}\right]+UV\frac{d^2Z}{dz^2}+k^2UVZ=0 \qquad (4.3)$$

จาก *(4.3)* นำค่าของ UVZ หารทั้งสมการจะได้

$$\frac{1}{\sinh^2 u+\sin^2 v}\left[\frac{1}{U}\frac{d^2U}{du^2}+\frac{1}{V}\frac{d^2V}{dv^2}\right]+\frac{1}{Z}\frac{d^2Z}{dz^2}+k^2=0 \qquad (4.4)$$

แยก *(4.4)* ที่ขึ้นกับสองตัวแปร คือ Z และ UV โดยให้สมการทั้งสองมีค่าเท่ากับค่าคงที่ m^2 จะได้

$$\frac{d^2Z}{dz^2}=-\left(k^2+m^2\right)Z \qquad (4.5)$$

$$\frac{1}{\sinh^2 u+\sin^2 v}\left[\frac{1}{U}\frac{d^2U}{du^2}+\frac{1}{V}\frac{d^2V}{dv^2}\right]=m^2 \qquad (4.6)$$

ผลเฉลยของ *(4.5)* คือ

$$Z(z)=A_{km}Cos\left(\sqrt{k^2+m^2}z\right)+B_{km}Sin\left(\sqrt{k^2+m^2}z\right) \qquad (4.7)$$

และ *(4.6)* เขียนใหม่ได้เป็น

$$\left(\frac{1}{U}\frac{d^2U}{du^2}-m^2\sinh^2 u\right)+\left(\frac{1}{V}\frac{d^2V}{dv^2}-m^2\sin^2 v\right)=0 \qquad (4.8)$$

จาก (4.8) จะเห็นว่ามีสองพจน์ที่ขึ้นกับตัวแปรของ U และ V แยกพจน์ทั้งสองออกเป็นสองสมการ โดยให้ทั้งสองสมการมีค่าเท่ากับค่าคงที่ c จะได้

$$\frac{1}{U}\frac{d^2U}{du^2} - m^2\sinh^2 u = c \tag{4.9}$$

$$c + \frac{1}{V}\frac{d^2V}{dv^2} - m^2\sin^2 v = 0 \tag{4.10}$$

จัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\frac{d^2U}{du^2} - \left(c + m^2\sinh^2 u\right)U = 0 \tag{4.11}$$

$$\frac{d^2V}{dv^2} + \left(c - m^2\sin^2 v\right)V = 0 \tag{4.12}$$

เมื่อ

$$\sinh^2 u = \frac{1}{2}\left[\cosh(2u) - 1\right] \tag{4.13}$$

$$\sin^2 v = \frac{1}{2}\left[1 - \cos(2v)\right] \tag{4.14}$$

เมื่อแทน (4.13) ลงใน (4.11) และแทน (4.14) ลงใน (4.12) จะได้

$$\frac{d^2U}{du^2} - \left\{c + \frac{1}{2}m^2\left[\cosh(2u) - 1\right]\right\}U = 0 \tag{4.15}$$

$$\frac{d^2V}{dv^2} + \left\{c - \frac{1}{2}m^2\left[1 - \cos(2v)\right]\right\}V = 0 \tag{4.16}$$

จัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\frac{d^2U}{du^2} - \left[\left(c - \frac{1}{2}m^2\right) + \frac{1}{2}m^2\cosh(2u)\right]U = 0 \tag{4.17}$$

$$\frac{d^2V}{dv^2} + \left[\left(c - \frac{1}{2}m^2\right) + \frac{1}{2}m^2\cos(2v)\right]V = 0 \tag{4.18}$$

เมื่อกำหนดให้ $a = c - \frac{m^2}{2}$ และ $q = -\frac{m^2}{4}$ จะสามารถเขียน (4.17) และ (4.18) ใหม่ได้เป็น

$$\frac{d^2U}{du^2} - \left[a - 2q\cosh(2u)\right]U = 0 \tag{4.19}$$

$$\frac{d^2V}{dv^2} + \left[a - 2q\cos(2v)\right]V = 0 \tag{4.20}$$

เมื่อจัดรูปสมการให้เป็นไปตาม (4.19) และ (4.20) แล้ว สมการทั้งสองมีชื่อใหม่ว่า Mathieu Differential Equations

4.3 การวิเคราะห์ โดยสมการ Mathieu Function

จากสมการที่ (4.19) และ (4.20) เมื่อจัดรูปสมการใหม่จะได้เป็น

$$\frac{d^2U}{du^2} = \left[a - 2q\cosh(2u)\right]U \tag{4.21}$$

และ

$$\frac{d^2V}{dv^2} = -\left[a - 2q\cos(2v)\right]V \tag{4.22}$$

ซึ่งรูปแบบของสมการการเคลื่อนที่ของอนุภาคใน MS นั้นเป็นดังนี้

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\left(\frac{e}{m}\right)\frac{\left[U + V\cos(\omega t)\right]}{r_0^2}x \tag{4.23}$$

และ

$$\frac{d^2y}{dt^2} = \left(\frac{e}{m}\right)\frac{\left[U + V\cos(\omega t)\right]}{r_0^2}y \tag{4.24}$$

ซึ่งจาก (4.23) และ (4.24) เป็นการแยกพิจารณาทีละแกนของ การเคลื่อนที่ของอนุภาค

ต้นฉบับไม่ปรากฏข้อมูล

References

References

J. C. Gutie´rrez-Vegaa) and R. M. Rodrı´guez-DagninoInstituto Tecnolo´gico y de Estudios Superiores de Monterrey, 64849 Monterrey NL, **Me´xico Mathieu functions, a visual approach.**

Randall E. Pedder ABB Inc., Analytical-QMS Extrel Quadrupole Mass Spectrometry, 575 Epsilon Drive, Pittsburgh, **PA 15238 Practical Quadrupole Theory: Graphical Theory.**

Robert J,Cotter.1943: Instrumentation and Applications in Biological Research. Copyright 1997 American Chemical Society. **Time of flight Mass Spectrometry**

James Barker. 2000. John Wiley & Sons Ltd,Baffins Lane,Chichester, West Sussex PO19 1 UD, England. **Mass Spectrometry Second Edition.**

บุรินทร์ อรุณโรจน์ ,สุทธิศักดิ์ ณัฏฐกุล **การบำรุงรักษา mass spectrometer หลักการของเครื่อง.** เอกสารการอบรม หลักสูตร Program on Operation Maintenance and Repair of Analytical Equipment (7 Feb 2007 – 4 April 2007 INDIA) **Mass Management Development.**

ต้นฉบับไม่ปรากฏข้อมูล

ประวัติย่อผู้ศึกษา

ชื่อ	: นางสาวยุพิน ภวะภูตานนท์
วันเกิด	: วันที่ 20 เดือน มีนาคม พ.ศ. 2531
สถานที่เกิด	: อำเภอท่าคันโท จังหวัด กาฬสินธุ์
ที่อยู่ปัจจุบัน	: 19/9 บ้านโนนอำนวย ต.นาตาล อ.ท่าคันโท จ.กาฬสินธุ์ 46190
E-mail:	: Pum_pui_py@hotmail.com: