

# 四极杆-线性离子阱质谱仪的四极杆质量分辨 自动调谐算法研究

赵星宇<sup>1</sup>, 刘梅英<sup>1</sup>, 张露<sup>2</sup>, 谢洁<sup>1</sup>, 屈子裕<sup>1</sup>,  
张谛<sup>1</sup>, 江游<sup>1</sup>, 方向<sup>1</sup>

(1. 中国计量科学研究院前沿计量科学中心, 国家市场监督管理总局技术创新中心(质谱), 北京 100029;

2. 沈阳化工大学, 辽宁 沈阳 110142)

**摘要:** 为实现径向激发模式四极杆-离子阱串联质谱仪的四极杆质量分辨和精度自动调谐, 本研究开发了一套可自由设置目标半峰宽并自动调节仪器参数的算法。该算法通过逐步增加四极杆筛选离子质荷比、通过离子阱扫描并获得目标离子强度得到四极杆质谱峰, 结合四极杆质量分辨自动调节技术调谐四极杆质量分辨, 再根据质量分辨调谐结果校正四极杆质量精度。算法测试结果表明, 当目标半峰宽在 1~50 u 范围内时, 实验结果偏差低于目标半峰宽的 10%, 能够有效提高仪器质量分辨调谐和质量精度校正的准确性。

**关键词:** 四极杆-线性离子阱串联质谱(Q-LIT MS); 扫描线; 质量分辨; 半峰宽(FWHM); 自动调谐; 自动校正; 算法

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)01-0026-08

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0026

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0026

## Research on Automatic Tuning of Quadrupole Mass Resolution in Quadrupole-Liner Ion Trap Tandem Mass Spectrometry

ZHAO Xing-yu<sup>1</sup>, LIU Mei-ying<sup>1</sup>, ZHANG Lu<sup>2</sup>, XIE Jie<sup>1</sup>, QU Zi-yu<sup>1</sup>,  
ZHANG Di<sup>1</sup>, JIANG You<sup>1</sup>, FANG Xiang<sup>1</sup>

(1. Technology Innovation Center of Mass Spectrometry for State Market Regulation,  
Center for Advanced Measurement Science, National Institute of Metrology, Beijing 100029, China;

2. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

**Abstract:** In order to achieve quadrupole mass resolution and precision automatic tuning of a radial excitation mode quadrupole ion trap tandem mass spectrometer, a set of algorithms was developed that can freely set the target peak width at half maximum and automatically adjust instrument parameters. This algorithm gradually increased the mass-to-charge ratio of quadrupole screening ions, scanned the ion trap to obtain the target ion intensity, and plotted the relationship curve between the mass-to-charge ratio of quadrupole screening and the target ion signal intensity, thereby reconstructing the quadrupole mass spectra. This method solves the problem of being unable to directly obtain quadrupole mass spectra due to ion trap storage and enrichment. Quadrupole mass

resolution and mass accuracy data can be obtained *via* this method, and the quadrupole mass resolution can be tuned by using automatic adjustment of mass resolution in quadrupole mass spectrometry. Then the quadrupole mass accuracy was calibrated based on the tuning results of mass resolution. Multiple samples were used to test the accuracy and stability of the algorithm. The test results showed that when the target half width is within the range of 1-50 u, the deviation of both the measured half-width and mass-to-charge ratio in the experiment are less than 10% of the target half-width. There is a linear relationship between the intercept of the quadrupole mass axis and the mass resolution. The significance of this study lies in the fact that the algorithm enables automatic tuning of quadrupole mass resolution and mass accuracy on quadrupole-liner ion trap tandem mass spectrometry (Q-LIT MS), allowing free setting of the required quadrupole mass resolution, meeting more mass resolution requirements, and ensuring mass accuracy under different mass resolution conditions. The method effectively improves the accuracy of instrument mass resolution tuning and mass accuracy correction, and reduces the technical requirements for operators. Regarding with the shortcomings, firstly, because the signal intensity decays rapidly with the decrease of the set target half-width, the case of FWHM<1 has not been studied. Increasing the time of ion implantation during the tuning process may solve this problem, but it may also lead to the generation of space charge effect, which will affect the spectral quality of the reconstructed peak and reduce the tuning success rate. In the future, automatic gain control technology can be used to regulate the ion implantation time during calibration to solve the influence of space charge effect.

**Key words:** quadrupole-liner ion trap tandem mass spectrometry (Q-LIT MS); scan line; mass resolution; full width at half maximum (FWHM); automatic tuning; automatic correction; algorithm

质谱法是检测物质分子结构的精密分析方法<sup>[1-3]</sup>,具有高特异性、高灵敏度<sup>[4-8]</sup>的特点。四极杆-线性离子阱串联质谱仪(quadrupole-liner ion trap mass spectrometer, Q-LIT MS)将四极杆与线性离子阱轴向串联使用,通过四极杆筛选特定质荷比离子并消除背景干扰,以减少进入离子阱的杂质离子数量,可有效降低空间电荷效应<sup>[9-10]</sup>,提高离子阱对复杂样品的检测灵敏度和定量分析能力<sup>[8,11]</sup>。

四极杆质量分辨率的调谐是保证四极杆准确筛选特定质荷比离子的关键。Sakai等<sup>[12]</sup>、Syed等<sup>[13]</sup>从理论角度研究了四极杆质量分辨调谐的方法和影响因素;AB SECIX<sup>[14]</sup>、Thermo<sup>[15]</sup>等公司生产的商用四极杆-离子阱串联质谱仪虽具备四极杆质量分辨自动调谐功能,但相关算法未公开;刘磊等<sup>[16]</sup>将开发的四极杆质谱质量分辨自动调节技术成功应用于单四极杆质谱仪,可直接用于离子阱轴向激发模式 Q-LIT MS 四极杆质量分辨调谐<sup>[17-18]</sup>。轴向激发模式离子阱质谱仪的电子倍增器位于离子阱轴向末端开口处,四极杆筛选后的离子可直接到达电子倍增器;而采用更高效的离子阱径向激发模式<sup>[19]</sup>获得质谱信号的

Q-LIT MS,其电子倍增器位于离子阱径向两侧狭缝附近,四极杆筛选后的离子需在离子阱储存富集,这一过程使四极杆筛选后的离子无法直接到达电子倍增器,也无法获得四极杆的质量分辨信息。因此,这项技术无法直接应用于径向激发模式的 Q-LIT MS 四极杆质量分辨调谐。

针对上述问题,本研究通过逐步增加四极杆筛选离子质荷比、通过离子阱扫描并获得目标离子强度还原四极杆质谱峰,并结合四极杆质谱质量分辨自动调节技术,开发一套可用于径向激发模式 Q-LIT MS 的四极杆质量分辨自动调谐和质量精度自动校正的算法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

四极杆-线性离子阱质谱仪:由中国计量科学研究院研制,其原理图示于图1。该仪器通过电喷雾离子源产生离子,经四极杆筛选特定质荷比的目标离子后进入离子阱被捕获;在设定的时间后,通过径向激发模式将捕获的目标离子从离子阱径向电极中心狭缝弹射出阱外,由狭缝附近的电子倍增器检测并获得质谱信号。

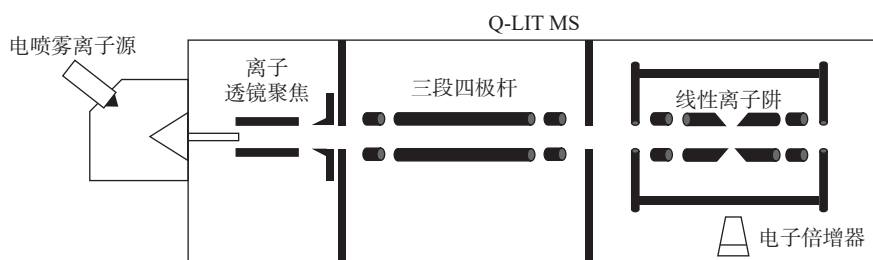


图1 质谱系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of mass spectrometry system

KSD Legato 100 series 注射泵: 美国 KD Scientific 公司产品; 1 mL 注射器: 上海哈美顿公司产品, 搭配 1/16 Peek 管以及双通接头使用。

### 1.2 主要材料与试剂

5 mg/L 咖啡因和 1 mg/L 利血平的混合溶液、1 mg/L 西马特罗溶液、5 mg/L 乳糖溶液: 溶剂均为甲醇; 咖啡因: 美国 Sigma-Aldrich 公司产品; 利血平: 中国 Alfa Aesar 公司产品; 乳糖: 上海麦克林生物科技有限公司产品; 西马特罗: 天津阿尔塔科技有限公司产品; 甲醇: 美国 Fisher Scientific 公司产品。

### 1.3 质谱条件

电喷雾离子源 (ESI) 正离子模式, 四极杆筛选模式, 离子阱全扫描模式, 电喷雾电压 4 500 V, 电喷雾流速 5  $\mu\text{L}/\text{min}$ , 离子源温度 30  $^{\circ}\text{C}$ , 大气压接口温度 300  $^{\circ}\text{C}$ , 鞘气压强 6.9  $\times 10^3$  Pa, 辅助气压强 3.4  $\times 10^3$  Pa, 反吹气压强 3.4  $\times 10^3$  Pa, 离子阱氦气流速 0.6 mL/min, 四极杆扫描速度 0 u/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 算法的原理

**2.1.1 质量分辨调谐原理** 调节四极杆扫描线<sup>[20]</sup>的斜率  $k$  和截距  $b$  可实现质量分辨率的调节。 $V_{\text{rf}}$  为四极杆射频电压,  $U$  为施加在四极杆上的直流电压, 且  $U$  随  $V_{\text{rf}}$  的变化而改变。本研究采用扫描线斜率变量 ( $RESO$ ) 和扫描线截距变量 ( $DM$ ) 2 个可调节参数分别控制  $k$  和  $b$  的值, 扫描线表达式与  $k$ 、 $b$  表达式如下:

$$U = V_{\text{rf}} \times k + b \quad (1)$$

$$k = \frac{10 + RESO}{34} \quad (2)$$

$$b = \frac{10}{3} \times DM \quad (3)$$

调谐过程中, 四极杆筛选的质荷比  $m/z_{\text{筛}}$  保持不变, 通过离子阱扫描获得此时目标离子的信号

强度  $I$ , 然后逐步增加  $m/z_{\text{筛}}$ 。重复上述操作可获得横坐标为  $m/z_{\text{筛}}$ , 纵坐标为  $I$  的曲线 ( $m-I$  曲线), 也就是四极杆对目标离子质量分析时所得到的质谱峰, 即还原峰。通过分析还原峰, 可获得目标离子在当前  $RESO$ 、 $DM$  条件下的半峰宽 ( $FWHM$ )、 $I$  和质荷比测量值 ( $m/z_{\text{测}}$ )。根据当前的  $FWHM$ , 采用质量分辨自动调节技术调节  $RESO$  和  $DM$  参数来控制扫描线的  $k$  和  $b$ 。在优化的  $RESO$  和  $DM$  参数条件下, 四极杆的质量分辨率可满足目标半峰宽  $FWHM(i)$  的要求。其中,  $FWHM(i)$  表示算法中手动输入的目标半峰宽变量,  $i$  表示该变量所对应的算法索引序号。通过上述方法可实现 Q-LIT MS 四极杆质量分辨率的自动调谐。

**2.1.2 质量轴的校正原理** 在 Q-LIT MS 四极杆射频电压控制电路中, 其输出电压  $V_{\text{da}}$  的最小值和最大值分别为 0、10 V。该  $V_{\text{da}}$  经升压线圈放大后施加到四极杆上, 即四极杆射频电压  $V_{\text{rf}}$ 。质量轴是描述  $V_{\text{da}}$  与四极杆筛选离子质荷比关系的公式, 示于式 (4), 此时  $V_{\text{rf}}$  所对应的电压是  $m/z_{\text{筛}}$  的  $q=0.706$  时的射频电压。准确的质量轴可确保在已知目标离子质荷比的情况下准确设置  $V_{\text{da}}$ , 并提高四极杆筛选的质量精度。

$$m/z = V_{\text{da}} \times k_{i,m} + b_{i,m} \quad (4)$$

式中,  $k_{i,m}$  和  $b_{i,m}$  分别表示在当前目标半峰宽  $FWHM(i)$  条件下的质量轴斜率与截距。基于不同目标离子质荷比的理论值和测量值, 使用线性回归方法计算出新的  $k_{i,m}$  和  $b_{i,m}$ , 以获得更精准的质量轴。

### 2.2 算法的实现

该算法包含质量轴初步校正与质量轴及质量分辨精细调谐 2 个部分。其中, 质量轴初步校正的作用是快速确定四极杆质量轴, 以便基于此质量轴进行后续的精细调谐, 但此时的质

量轴还存在较大误差；质量分辨精细调谐是在初步校正的基础上进行四极杆质量分辨精度更高要求的校正，以达到所需的质量分辨率和质量精度。

**2.2.1 质量轴初步校正** 质量轴初步校正时，四极杆无直流电压，仅通过向四极杆施加  $V_{rf}$  大致确定四极杆的质量轴。默认此时目标半峰宽  $FWHM(i)=10\ 000$ ，变量  $reso(i)=-10$ ， $dm(i)=0$ ，按照质荷比从小到大的顺序输入各目标离子  $M(j)$ 。其中， $M(j)$  代表算法中手动输入的目标离子质荷比变量， $j$  代表该变量所对应的算法索引序号。

扫描过程中， $m/z_{\text{端}}$  对应变量  $scan(j)$ ， $scan(j)$  从  $M(0)/2$  开始以  $0.5\ u$  为步进自动扫描并记录不同  $scan(j)$  时所有  $M(j)$  的信号强度  $I(i,j)$ ，得到所有  $M(j)$  的  $m-I$  曲线，记录最大信号强度  $I_{\text{max}}$ 。当首次出现  $I(i,j) \leq 10\% I_{\text{max}}$  时，记录临时质荷比  $m_{-}(j)=scan(j)$ ，即  $M(j)$  的  $q=0.908$  时对应的  $m/z_{\text{端}}$ 。在获得全部  $M(j)$  对应的  $m_{-}(j)$  后，计算  $q=0.706$  时对应的质荷比  $M(j)$ ，再将  $q=0.706$  时的质荷比  $M(j)$  与目标离子质荷比  $M(j)$  分辨对应，最后使用线性回归方法校正四极杆质量轴，输出新的  $k_{i,m}$  和  $b_{i,m}$  值。算法流程图示于图 2。

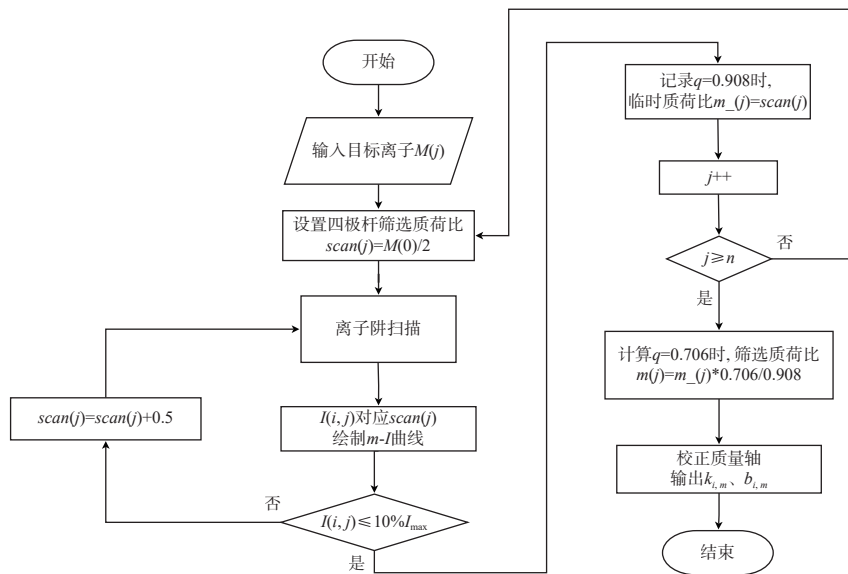


图 2 初步校正算法流程图

Fig. 2 Flowchart of preliminary correction

**2.2.2 质量轴和质量分辨精细调谐** 在初步校正的基础上进行精细校准，按照质荷比从小到大的顺序输入各目标离子  $M(j)$  和目标半峰宽  $FWHM(i)$ ，要求  $FWHM$  和  $m/z_{\text{测}}$  的偏差均  $\leq 10\% FWHM(i)$ 。算法将自动以  $5\% FWHM(i)$  为步进调整  $scan(j)$ ，并绘制所有  $M(j)$  的  $m-I$  曲线。由于绘制  $m-I$  曲线的方式、变量的定义与初步校准相同，所以在流程图中简化表达。选取曲线上  $M(j) \pm FWHM(i)$  范围内的信号强度最大值为当前  $FWHM(i)$  条件下的信号强度  $I(i,j)$ ，其对应的  $scan(j)$  为当前  $FWHM(i)$  条件下的临时质荷比  $m(i,j)$ ， $I(i,j)/2$  处的曲线宽度为此目标离子  $M(j)$  临时半峰宽  $fwhm(i,j)$ ，这便获得了当前分辨率下变量  $reso(i)$  和  $dm(i)$  条件下的四极杆质谱信息。基

于当前信息，使用四极杆质量分辨自动调节技术对  $reso(i)$  和  $dm(i)$  进行调节，直至所有  $M(j)$  对应的  $fwhm(i,j) \leq 5\% FWHM(i)$ ，输出  $FWHM(i)$  条件下的  $reso(i)$  和  $dm(i)$ ，记录调谐后  $M(j)$  对应的  $m(i,j)$ ，使用线性回归方法校正质量轴并输出  $k_{i,m}$  和  $b_{i,m}$ ，然后再对下一个  $FWHM(i)$  进行调谐。算法流程图示于图 3。

**2.3 调谐算法的测试与结果**

本次调谐以默认扫描线为初始状态，即  $RESO=-10$ 、 $DM=0$ 、 $FWHM(i)=10\ 000$ 、 $k_{i,m}=250$ 、 $b_{i,m}=0$ 。使用咖啡因和利血平混合溶液先进行初步校正，其中咖啡因对应变量  $M(0)=195.08$ ，利血平对应变量  $M(1)=609.28$ ；初步校正完成后再进行目标半峰宽  $FWHM(i)=50、20、10、5、2、1\ u$  的

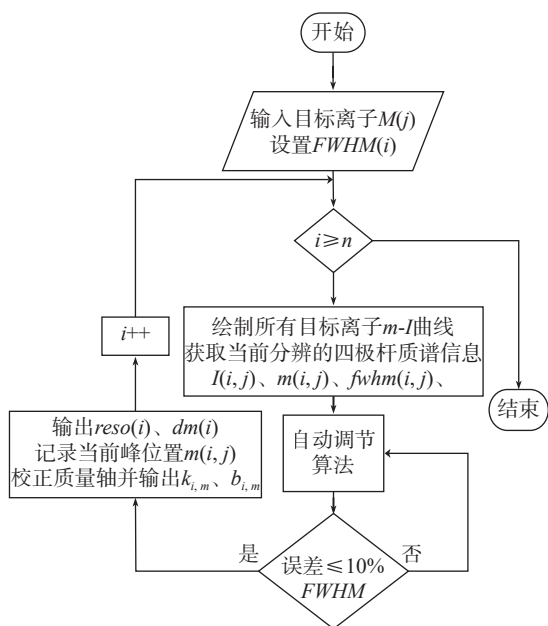
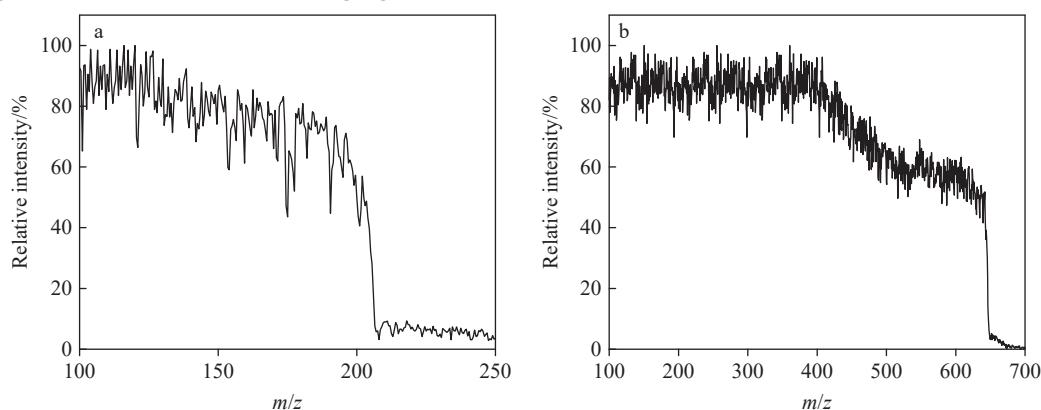


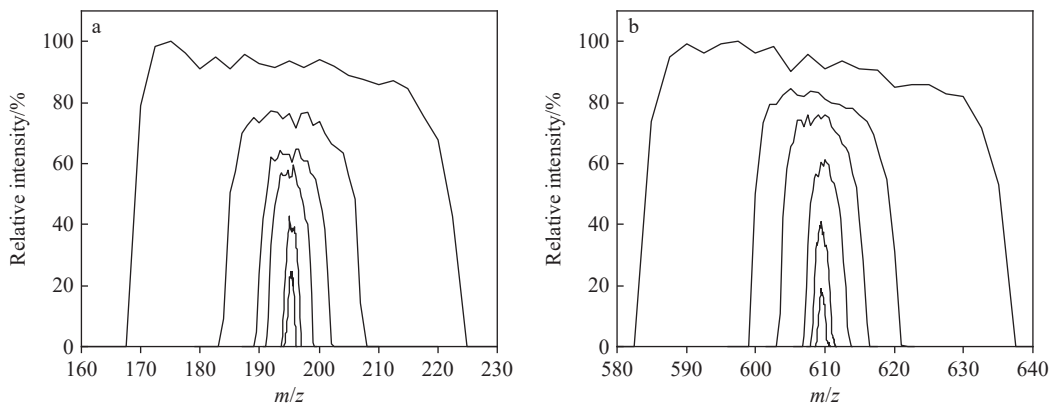
图3 精细调谐算法流程图

Fig. 3 Flowchart of accurate tuning algorithm



注: a. 咖啡因; b. 利血平

图4 初步校正的质荷比-信号强度曲线

Fig. 4 Curves of  $m/z$ -signal intensity for preliminary correction

注: a. 咖啡因; b. 利血平

图5 精细调谐的质荷比-信号强度曲线

Fig. 5 Curves of  $m/z$ -signal intensity for accurate tuning

精细调谐,要求  $FWHM$  和  $m/z$  的测量值偏差均  $\leq 10\%FWHM(i)$ 。

**2.3.1 初步校正的结果** 校正过程中,咖啡因与利血平的  $m-I$  曲线示于图4,所测得的样品信号强度分别在临时质荷比  $m_{(0)}=208.00$ 、 $m_{(1)}=647.50$  时达到算法阈值,即信号强度  $\leq 10\%I_{\max}$ 。通过计算得出  $q=0.706$  时所对应的质荷比  $m(0)\approx 161.72$ 、 $m(1)\approx 503.45$ ,分别将  $m_{(0)}$ 、 $m_{(1)}$  与  $m(0)$ 、 $m(1)$  对应并进行线性回归,得到初步校正后的质量轴  $k_{i,m}=304.40$ 、 $b_{i,m}=3.72$ 。

**2.3.2 精细调谐的结果** 调谐过程中,不同  $FWHM(i)$  下  $M(0)$ 、 $M(1)$  对应的  $m-I$  曲线示于图5。随着分辨率的提升,曲线的形状逐渐趋近于高斯分布,与四极杆质量分析获得的质谱峰相同。由四极杆理论可知,随着扫描线斜率的提高,四极杆质量分辨率提升,但信号强度减小。样品在不同分辨率条件下的相对信号强度示于图6,在

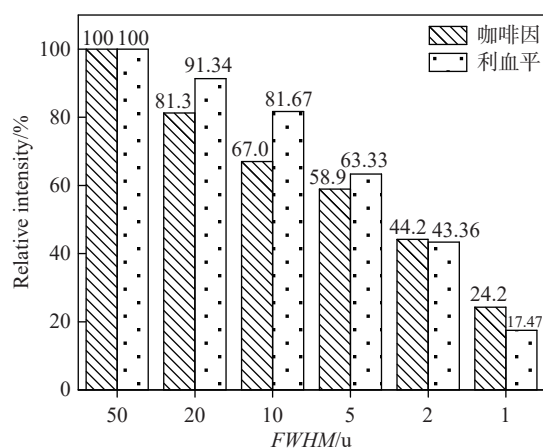


图6 不同半峰宽时的相对信号强度

Fig. 6 Relative signal intensity for different FWHM

$FWHM(i)=50$  时强度最大,  $FWHM(i)=1$  时咖啡因衰减到 24.2%, 利血平衰减到 17.47%。相同仪器条件下, 不同质荷比样品的信号强度衰减速度存在差异, 其对评估四极杆的性能具有参考意义。

调谐完成后,  $FWHM$  测量值和质荷比测量值的偏差均  $\leq 10\%FWHM(i)$ , 各  $FWHM(i)$  条件下,  $k_{i,m}$  和  $b_{i,m}$ 、咖啡因和利血平的  $FWHM$ 、质荷比以及偏差列于表 1。在不同  $FWHM(i)$  条件下,  $k_{i,m}$  变化较小,  $b_{i,m}$  随着分辨率的提升逐渐减小, 并且  $b_{i,m}$  与  $FWHM$  呈近似线性关系, 示于图 7。根据式 (4) 可知,  $b_{i,m}$  越小, 四极杆质量轴对应的最小质荷比就越小, 在  $FWHM(i)=50$  时, 质量轴对应的最小质荷比  $m/z_{\min-50}=21.83$ , 而在  $FWHM(i)=1$

表 1 分辨率调谐后实验结果

Table 1 Results after resolution tuning

化合物 Compound	调谐后测量值 Measured value after tuning	目标半峰宽 Set value of FWHM					
		50	20	10	5	2	1
	调谐后质量轴斜率 $k_{i,m}$	302.35	301.94	302.49	302.51	302.56	302.54
	调谐后质量轴截距 $b_{i,m}$	21.83	9.92	6.24	3.36	1.95	1.56
咖啡因 ( $m/z$ 195.08)	半峰宽测量值/u	50.00	19.00	10.00	5.25	2.05	1.00
	半峰宽偏差/u	0.00	1.00	0.00	0.25	0.05	0.00
	质荷比测量值	195.09	195.53	195.21	195.06	195.10	195.10
	质荷比偏差	0.01	0.45	0.13	0.02	0.02	0.02
利血平 ( $m/z$ 609.28)	半峰宽测量值/u	52.50	19.50	10.50	5.00	2.05	0.96
	半峰宽偏差/u	2.50	0.50	0.50	0.00	0.05	0.04
	质荷比测量值	609.91	609.28	609.34	609.28	609.28	609.31
	质荷比偏差	0.63	0.00	0.06	0.00	0.00	0.03

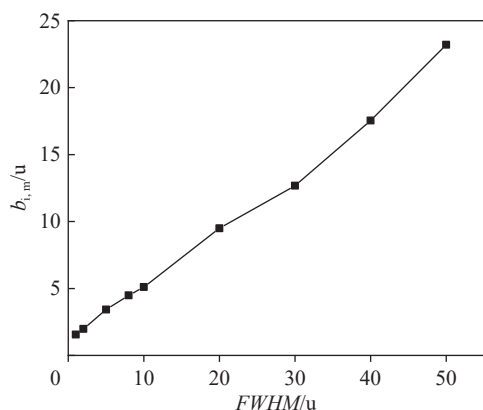


图7 质量轴截距随半峰宽的变化曲线

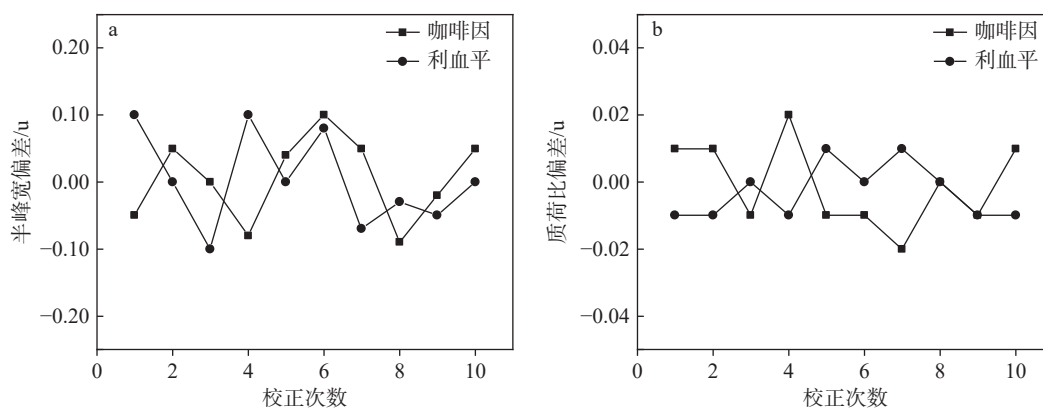
Fig. 7 Curve of intercept of quality axis changed with FWHM

时, 质量轴对应的最小质荷比为  $m/z_{\min-1}=1.56$ 。

调谐完成后进行算法的稳定性测试, 在相同仪器条件下重复上述调谐过程, 以本实验最高分辨  $FWHM(i)=1$  为例, 稳定性测试结果示于图 8。每次调谐完成后, 样品  $FWHM$  偏差不大于 0.10,  $m/z$  偏差不大于 0.02, 均满足  $< 10\%FWHM$  的要求。

#### 2.4 调谐参数的验证

调谐完成后保持所有参数不变, 使用西马特罗溶液和乳糖溶液分别测试 3 次四极杆质量分辨率和质量轴, 结果列于表 2。所有  $FWHM$  和  $m/z$  的测量值偏差均  $\leq 10\%FWHM(i)$ , 表明调谐结果的准确性较好。



注: a. 半峰宽偏差; b. 质荷比偏差

图8 稳定性测试结果

Fig. 8 Results of stability test

表2 调谐参数验证实验结果

Table 2 Experimental results of tuning parameter verification

化合物 Compound	调谐后测量值 Measured value after tuning	目标半峰宽 Set value of FWHM					
		50	20	10	5	2	1
西马特罗 ( $m/z$ 202.28)	半峰宽测量值/u	50.00	20.00	10.00	5.50	2.00	0.95
		50.00	21.00	10.50	5.50	2.10	0.95
		50.00	21.00	9.50	5.50	2.10	0.95
	质荷比测量值	202.60	203.28	202.47	202.19	202.42	202.22
		202.59	203.40	202.65	202.22	202.45	202.29
		202.59	203.38	202.60	202.19	202.45	202.27
乳糖 ( $m/z$ 365.31)	半峰宽测量值/u	45.00	20.00	10.00	5.25	2.10	1.10
		45.00	18.00	9.00	5.25	2.20	1.10
		45.00	20.00	10.50	5.50	2.00	1.05
	质荷比测量值	365.83	365.30	365.17	365.17	365.28	365.20
		365.92	365.30	365.27	365.17	365.20	365.25
		365.92	365.30	365.27	365.27	365.20	365.26

### 3 结论

本研究通过建立四极杆扫描质荷比与目标离子信号强度关系曲线还原四极杆质谱峰的方法,解决了离子阱径向激发模式四极杆-线性离子阱串联质谱仪无法直接获得四极杆质谱信号,进而无法直接使用四极杆质谱质量分辨自动调节技术的问题。同时,开发了一套可设置目标半峰宽的自动调谐算法,调谐后的质量分辨和质量精度偏差均低于10%目标半峰宽。结果表明,四极杆质量轴截距与目标半峰宽呈线性关系,半峰宽越小,质量轴对应的最小质荷比也越小。

致谢:感谢张谛、江游、方向在研究过程中给予

的指导和反馈;感谢刘梅英、张露、谢洁、屈子裕在仪器调试与实验测试过程中给予的帮助。

### 参考文献:

- [1] OUYANG Z, COOKS R G. Miniature mass spectrometers[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2009, 2: 187-214.
  - [2] SNYDER D T, SZALWINSKI L J, COOKS R G. Mass spectrometry ion traps[M]. Oxford: Academic Press, 2019: 404-412.
  - [3] 徐福兴, 陈新, 陈志扬, 周鸣飞, 丁传凡. 基于数字离子阱的双向解离技术研究[J]. *分析化学*, 2019, 47(5): 702-708.
- XU Fuxing, CHEN Xin, CHEN Zhiyang, ZHOU

- Mingfei, DING Chuanfan. Dual-direction excitation dissociation technology in digital ion trap[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(5): 702-708(in Chinese).
- [4] 李明, 马家辰, 李红梅, 熊行创, 江游, 黄泽建, 方向. 静电场轨道阱质谱的进展[J]. *质谱学报*, 2013, 34(3): 185-192.
- LI Ming, MA Jiachen, LI Hongmei, XIONG Xingchuang, JIANG You, HUANG Zejian, FANG Xiang. Progress on electrostatic Orbitrap mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2013, 34(3): 185-192(in Chinese).
- [5] GUO D, WANG Y, XIONG X, ZHANG H, ZHANG X, YUAN T, FANG X, XU W. Space charge induced non-linear effects in quadrupole ion traps[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2014, 25(3): 498-508.
- [6] PANG G, CHANG Q, BAI R, FAN C, ZHANG Z, YAN H, WU X. Simultaneous screening of 733 pesticide residues in fruits and vegetables by a GC/LC-Q-TOF MS combination technique[J]. *Engineering*, 2020, 6(4): 432-441.
- [7] FANG X, XIE J, CHU S, JIANG Y, AN Y, LI C, GONG X, ZHAI R, HUANG Z, QIU C, DAI X. Quadrupole-linear ion trap tandem mass spectrometry system for clinical biomarker analysis[J]. *Engineering*, 2022, 16: 56-64.
- [8] LI C, CHU S, TAN S, YIN X, JIANG Y, DAI X, GONG X, FANG X, TIAN D. Towards higher sensitivity of mass spectrometry: a perspective from the mass analyzers[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2021, 9: 813-859.
- [9] MANDAL P, DAS S, de MUNSHI D, DUTTA T, MUKHERJEE M. Space charge and collective oscillation of ion cloud in a linear Paul trap[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 364: 16-20.
- [10] COX K A, CLEVEN C D, COOKS R G. Mass shifts and local space charge effects observed in the quadrupole ion trap at higher resolution[J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 1995, 144(1/2): 47-65.
- [11] LI C, JIANG Y, CHU S, YIN X, TAN S, HUANG Z, DAI X, GONG X, FANG X, TIAN D. Analysis of low-abundance molecules in complex matrices by quadrupole-linear ion trap mass spectrometry using a simultaneous fragmentation and accumulation strategy[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2022, 36(10): e9276.
- [12] SAKAI T, INO Y, SAKIMURA M. Improved method of the resolution for quadrupole mass spectrometers[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 1971, 8(1): 269.
- [13] SYED S U A H, HOGAN T, GIBSON J, TAYLOR S. Factors influencing the QMF resolution for operation in stability zones 1 and 3[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2012, 23(5): 988-995.
- [14] HOPFGARTNER G, VARESI O E, TSCHÄPPÄT V, GRIVET C, BOURGOGNE E, LEUTHOLD L A. Triple quadrupole linear ion trap mass spectrometer for the analysis of small molecules and macromolecules[J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2004, 39(8): 845-855.
- [15] PLUBELL D L, REMES P M, WU C C, JACOB C C, MERRIHEW G E, HSU C, SHULMAN N, MacLEAN B X, HEIL L, POSTON K, MONTINE T, MacCOSS M J. Development of highly multiplex targeted proteomics assays in biofluids using the Stellar mass spectrometer[J]. *bioRxiv*, 2024: 2024.06.04.597431.
- [16] 刘磊, 江游, 刘梅英, 戴新华, 方向, 陈大舟, 邱春玲, 黄泽建. 四极杆质谱质量分辨自动调节技术研究[J]. *质谱学报*, 2020, 41(2): 118-124.
- LIU Lei, JIANG You, LIU Meiyong, DAI Xinhua, FANG Xiang, CHEN Dazhou, QIU Chunling, HUANG Zejian. Research on automatic adjustment of mass resolution in quadrupole mass spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(2): 118-124(in Chinese).
- [17] LONDRY F A, HAGER J W. Mass selective axial ion ejection from a linear quadrupole ion trap[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2003, 14(10): 1130-1147.
- [18] HASHIMOTO Y, HASEGAWA H, BABA T, WAKI I. Mass selective ejection by axial resonant excitation from a linear ion trap[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2006, 17(5): 685-690.
- [19] SCHWARTZ J C, SENKO M W, SYKA J E P. A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2002, 13(6): 659-669.
- [20] DAWASON P H. Quadrupole mass spectrometry an its application[M]. The Netherlands: Box, 1976: 22-23.
- (收稿日期: 2025-02-26; 修回日期: 2025-04-07)