

轨道阱边缘场效应及其补偿方法的研究

王俊恬¹, 任 熠², 黄正旭^{1,3}, 陈政阁¹, 丁 力⁴

(1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广东 广州 510632; 2. 广东省麦思科学仪器创新研究院, 广东 广州 510530;
3. 广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530; 4. 宁波大学材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 静电轨道阱(Orbitrap)自推出以来已被证明是一款强大的离子分析器, 其分辨率受电极结构中边缘场的影响。因此, 亟需研究由离子入射孔和外电极间隙共同导致的畸变场对分辨率的影响, 并提出边缘场效应的解决方法。本实验利用离子光学仿真软件(SIMION)分别建立了理想、畸变和矫正3种结构模型, 以测量不同初始轴向振幅和不同轨道半径对应的轴向振动周期分散来衡量轨道阱可以达到的极限分辨率。通过对比理想模型的实验结果与理论结果, 验证了仿真参数选取和离子运动计算方法的可靠性; 在畸变模型实验中, 探究外电极间隙和离子入射孔导致的边缘场效应引起的离子轴向运动周期分散情况, 及其对分辨率产生的影响; 在矫正模型实验中证明了可以通过调节2个补偿电极的电压来修正畸变场, 从而克服离子入射孔和外电极间隙共同产生的边缘场效应, 乃至其他缺陷所引起的场畸变问题, 仿真得到轨道阱对 m/z 100 离子的极限质量分辨率可达2 500 000。

关键词: 轨道阱; 边缘场; 补偿电极; 分辨率; 仿真模拟

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)02-0237-09

doi: 10.7538/zpxb.2023.0097

Fringing Field Effect of Orbitrap and Its Compensation Method

WANG Jun-tian¹, REN Yi², HUANG Zheng-xu^{1,3}, CHEN Zheng-ge¹, DING Li⁴

(1. Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment,

Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. MS Scientific Instrument Innovation Institute, Guangzhou 510530, China;

3. Guangzhou Hexin Instrument Co., Guangzhou 510530, China;

4. College of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Since it was introduced, the Orbitrap has been proved to be a powerful ion analyzer whose resolution is affected by the fringing field in the electrode structure. Orbitrap is an ultra-high precision instrument. The gap between two outer half electrodes and the design of ion perforation on one side of the outer electrode will produce fringing field effect, resulting in the distortion of the ideal electrostatic field. The distorted field formed in the internal space of Orbitrap will have a serious impact on the resolution. Thermo Fisher Scientific is the only company that has a patent on Orbitrap mass spectrometers and related technologies, however, it has not provided relevant materials to explain the problem in detail and specific solutions, and few researchers

have conducted in-depth research. Therefore, it is necessary to study the influence of the distortion field caused by the ion perforation and the outer electrode gap on the resolution, and propose a solution to the fringing field effect. In this work, ion optical simulation software (SIMION) was used to establish ideal, distorted and corrected models, in order to measure the limiting resolution of the orbital trap by measuring the axial vibration period dispersion corresponding to different initial axial amplitudes and different orbital radius. By comparing the experimental and theoretical results of the ideal model, the reliability of the selection of simulation parameters and the calculation method of ion motion were verified. In the distortion model experiment, the ion axial motion period dispersion caused by the fringing field effect arising from the outer electrode gap and ion perforation and its influence on the resolution was investigated. In the correction model experiment, it was proved that the distortion field can be corrected by adjusting the voltage of the two compensating electrodes, so as to overcome the fringing field effect caused by the ion perforation and the outer electrode gap. In addition, it was also found that the axial flight period error caused by radial dispersion in the corrected model is smaller than that in the ideal model, and the difference between the two is small in the axial dispersion. The comprehensive result of the corrected model is better than that of the ideal model. Therefore, the error caused by scratches on the surface of the electrodes can be corrected by adjusting the voltage of the compensating electrodes. The final simulation results showed that the limiting mass resolution for m/z 100 ion can reach to 2 500 000.

Key words: Orbitrap; fringing field; compensator electrode; resolution; simulation

静电轨道阱质谱仪(Orbitrap mass spectrometer)自问世以来,凭借高分辨率、高质量精度、宽动态范围、高灵敏度等优势,已成为质谱领域中最重要的高端仪器之一,是蛋白质组学^[1-6]和代谢组学^[7-12]研究中重要的分析工具。

从1923年出现金登阱^[13],到1996年Gillig等^[14]对其进行电场改进,最终在2000年由Makarov等^[15]发展成一种可实现高分辨傅里叶变换质量分析的静电轨道离子阱。

现实中,为了检测镜像电荷信号以及方便安装,轨道阱外电极会被分割成对称的两部分,中间则形成1圈间隙,为了离子注入,会在一侧的外电极上开1个离子入射孔^[16-18]。这些设计需求会破坏理想的四极-对数场,使同种质荷比在不同的轨道运动,产生不同的轴向振动频率,从而导致分辨率下降。采用阱外场调节电极来修正离子阱的边缘场效应在三维离子阱和线形离子阱研究中已有报道^[19-21]。Makarov等^[22]提出,可以采用调节入射孔处电极电压来补偿外电极之间的装配

偏差,提高实际分辨率。但是,2种边缘场造成的频率误差难以通过调节单个补偿电极电压来消除,也未见关于定量限制或消除入射孔处和2个外电极之间缝隙所产生的边缘效应的报道。

本工作将研究离子入射孔和外电极间隙共同导致的轨道阱边缘场对分辨率的影响,并提出场畸变的补偿方法,以实现分辨率的改善。

1 理论与模型

理论上,静电轨道阱是由1个纺锤形的中心电极和1个同轴的外电极组成,示于图1。在 $r-z$ 柱坐标系下,根据原始电极形状公式^[23],可以用式(1)表示:

$$z_{1,2}(r) = \left[\frac{r^2}{2} - \frac{(R_{1,2})^2}{2} + (R_m)^2 \ln\left(\frac{R_{1,2}}{r}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

其中,下标1表示中心电极,下标2表示外电极, R_1 表示中心电极的最大半径, R_2 表示外电极的最大内半径, R_m 表示特征半径。一般工作

时,保持外电极为零电位,在中心电极上施加直流电压 U_c ,阱内空间产生四极-对数项的静电电位分布,经推导:

$$U(r, z) = \frac{k}{2} \left(z^2 - \frac{r^2 - R_1^2}{2} \right) + \frac{k}{2} (R_m)^2 \ln \left[\frac{r}{R_1} \right] + U_c \quad (2)$$

其中, U_c 表示中心电极电压; $k = 2U_c / (R_2^2 - R_1^2 - R_m^2 \ln(R_2/R_1))$, 被称为轴向回弹力, 即当离子的极性与 U_c 相反时, 离子在轴向上受到 1 个指向中央平面 ($z=0$) 的回复力, 而在径向上会受到指向中心轴的束缚力。

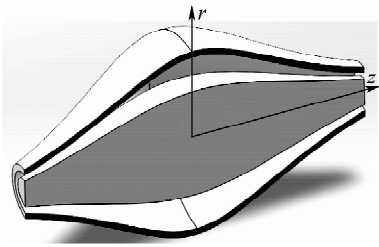


图 1 静电轨道阱基本结构

Fig. 1 Fundamental structure of Orbitrap

将离子以一定的绕轴转动动能注入上述理想的静电轨道阱中, 离子将可能绕着中心电极旋转。当离子同时具有轴向能量时, 还要沿轴向做简谐振动。它的运动具有 3 个特征频率^[15], 即沿中心电极 (z 轴) 方向运动的轴向频率 ω_z 、绕中心电极的旋转频率 ω_φ 以及最大半径与最小半径间的径向频率 ω_r , 各频率的表达式如下:

$$\omega = \sqrt{k \left(\frac{q}{m} \right)} \quad (3)$$

$$\omega_\varphi = \omega \sqrt{\frac{\left(\frac{R_m}{R} \right)^2 - 1}{2}} \quad (4)$$

$$\omega_r = \omega \sqrt{\frac{\left(\frac{R_m}{R} \right)^2 - 2}{2}} \quad (5)$$

其中, R 表示离子旋转运动为圆轨道时的半径, 其值与离子的初始条件有关。根据上述公式可知, 在电场确定的情况下, 离子沿中心电极的轴向振荡频率只与质荷比有关, 与离子的初始动能和位置无关, 因此可以用作质量分析。离子在轨道阱内的轴向简谐运动可以在左右 2 个外

电极之间产生镜像电流, 被连接的放大器检测。将镜像电流的时域信号经傅里叶变换后得到频域信号, 最后根据离子质荷比与频率的关系得到高分辨质谱图。

以上理论模型只能描述严格根据式(2)构造的静电阱, 其两端 (z 轴方向) 向无穷大延伸, 而实际的静电轨道阱在轴向必然要有限截断。此外, 为了分析离子源产生的离子, 外电极上必然开有离子入射孔; 并且为了检测镜像电流, 外电极会被分割成对称的两部分, 中间形成 1 圈间隙。这些变异必然以各种边缘场的形式破坏以上的频率关系, 特别是式(3)的轴向频率。当离子轴向运动频率不再独立于离子的初始条件时, 相同质荷比离子以不同的初始条件入射, 运动于不同旋转半径、不同轴向振幅, 会有不同的轴向频率偏差, 使离子的轴向运动失相 (dephase)。理论上, 失相造成的傅里叶变换频谱峰分辨率下降与离子群频率 (或周期) 偏差相对应^[24]。所以, 本工作将研究引入边缘场前后, 离子轴向运动频率 (周期) 对轨道半径、轴向幅度的依赖性, 并通过调节补偿电压进行改善, 以实现等效的边缘场修正。

2 仿真模型和参数设置

本工作借助 SIMION8.2^[25] 仿真软件对静电轨道阱分辨率进行研究, 编写 GEM 文件, 分别建立了理想、畸变和矫正 3 种结构模型。

2.1 理想模型

理想模型是用网格电位建立的 1 个纯四极-对数场的理论模型, 目的是找到合适的仿真参数, 减少因软件及其设置引起的误差。SIMION 计算电场时采用有限差分法, 网格尺寸大小决定了电场的计算精度, 尺寸越小, 电场的计算精度越高, 但过小的网格尺寸将导致仿真轨道阱空间占用很大的内存空间。由于轨道阱含有单边注入孔的边缘场, 只能将网格类型设置成三维平面 (planar), 并关于 x 方向对称以减少网格数量。

理想模型的 GEM 文件参照文献^[26] 报道的标准 Orbitrap 几何尺寸, 并根据式(1)的电极形状表达式编写, 中心电极最大半径 R_1 为 9 mm, 外电极最大半径 R_2 为 15 mm, 特征半径 R_m 为 22 mm。轴向截断长度为 25 mm, 根

据 SIMION8.2 软件允许的内存总量和可容忍的计算速度,将网格设置为 0.04 mm/grid。为了提高边界网格的精度,采用 surface="fractional" 进行“去毛刺”处理。对于上述 0.04 mm/grid 网格的设置需求,需要划分的总网格数近 4 亿,利用配置为 3.5 GHz 主频、24 核处理器的计算机对畸变和矫正模型进行 1 次电场迭代需要耗时半个月(采用 0.1 mm/grid 的网格尺寸进行迭代需约 1 周,0.5 mm/grid 的网格尺寸只需 2 天左右)。由于本研究需要较高的电场精度,即使时间成本大幅增加,也是值得的。

2.2 畸变模型

畸变模型是根据实际需求开设了外电极间隙和离子入射孔的场结构模型,研究边缘场效应对轨道阱分辨率产生的影响。在理想模型的基础上,以赤道平面 $z=0$ 为中心,开设总宽度为 0.8 mm 的环形间隙,将外电极分成左右 2 个电极,再根据现实机械装配的要求,在已开设间隙处的靠外一侧适当扩宽槽缝,以便放置陶瓷绝缘环,示于图 2。在距离赤道平面 7 mm 处的右电极上方开设离子入射孔,其开口方式为在外电极壁上(外电极的壁厚设置为 1 mm)以 1 mm 圆柱体磨去电极壁,使壁上呈现 1 个长 2.8 mm、宽 0.5 mm 的入射椭圆孔,示于图 3。

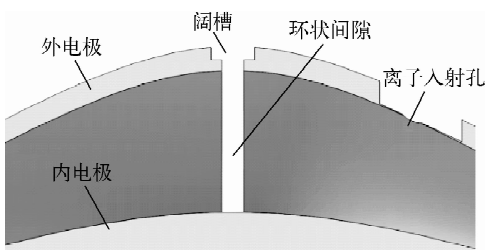


图 2 中间环形间隙畸变结构

Fig. 2 Intermediate annular gap in distortion structure

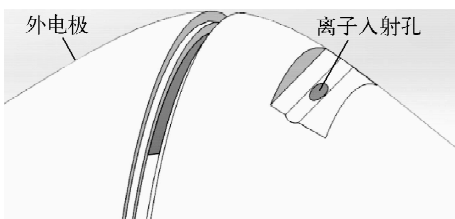


图 3 离子入射孔畸变结构

Fig. 3 Ion perforation in distortion structure

2.3 矫正模型

在畸变模型的基础上,在外电极中间间隙处增加环形补偿电极,在离子入射孔上方增加圆柱补偿电极,示于图 4,补偿电极到引入孔的距离约为 1 mm。

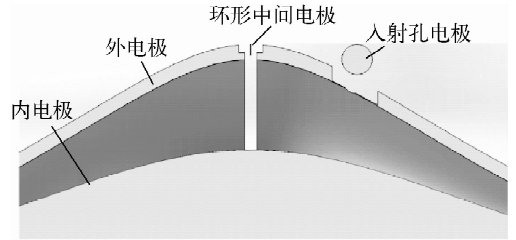


图 4 用于畸变场补偿的中间环形电极和入射孔电极
Fig. 4 Intermediate annular electrode and perforating electrode for compensating distortion field

2.4 仿真实验

仿真实验的目的是对比不同场形下的分辨率。如果按照傅里叶变换质谱 (FTMS) 分辨率的研究,仿真 1 个相同质荷比的离子群长时间(几百毫秒)的飞行轨迹,并记录产生的镜像电流信号,再采用傅里叶变换得到谱峰并计算分辨率将耗费很长的计算时间。根据分析器的极限分辨率是因离子频率分散造成失相而被限制的原理,本工作并不基于傅里叶变换计算分辨率,而是通过直接编写 Lua 程序计算离子在轴向上的往复飞行周期进行分析。

当离子在阱内飞行时,记录离子在轴向上每次速度逆转的飞行时间 t_i 以及发生该次速度方向变化的次数 i ,当 i 足够大时,可算出离子在轴向上的飞行平均周期 T ,即:

$$T = \frac{2t_i}{i} \quad (6)$$

当轨道条件的变化造成同种离子的轴向运动周期变化达到 ΔT 时,可估算质量分辨率为:

$$R = \frac{T}{2\Delta T} \quad (7)$$

离子的轨道条件主要有轴向振幅、绕轴旋转的平均半径以及半径的振荡幅度。这些物理量与离子从 C-trap 注入进来时的能量、中心电极电压及下降速度、离子质荷比及离子进入后的进一步轨道压缩过程 (U_z 进一步缓慢下降) 等许多工作参数有关。在轨道阱工作流程中,

离子通过顶部入射孔进入轨道阱后,随着中心电极电压的下降,其运动轨道逐步压缩。因此,轨道阱的分辨率应根据离子最终压缩到的运动范围结果进行探究。然而,本工作重点研究的是畸变场及其修正,而不是离子注入过程,因此对轨道条件的选取主要参考有关文献^[22,26]给出的范围并适当扩大。Makarov等^[22]提出,Orbitrap工作时,离子在轴向振幅的分散仅约0.1 mm,而考虑离子的径向分散范围约1 mm。根据本文设计的离子入射孔宽度为0.5 mm,以及对离子注入-压缩的初步仿真,在接下来的仿真实验中用 m/z 100 的小质量离子对场形进行考核,轨道范围做以下限定:轴向幅度 6.25~6.85 mm、半径 9.4~10.1 mm,示于图 5。

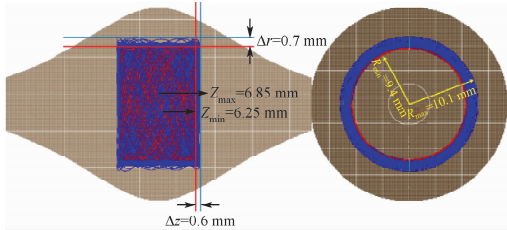


图 5 用于验证场形的离子轨道

及其轴向振幅和旋转半径的选择范围

Fig. 5 Ion's axial oscillation amplitude and rotation radius selected for verifying field structure

针对上述范围内的每个轨道条件,直接在轨道阱内部发射离子,以离子的初始位置为轴

向振幅,并根据绕中心电极做圆周运动的半径给定初始切向速度 v 。根据离子的切向速度恰能使离子做圆周运动:

$$\frac{mv^2}{r} = E_r e \tag{8}$$

而电场的径向分量:

$$E_r = \frac{\partial U}{\partial r} = \frac{k}{2r}(R_m^2 - r^2) \tag{9}$$

结合式(8)、(9)得到:

$$v = \sqrt{\frac{ek}{2m}(R_m^2 - r^2)} \tag{10}$$

由此可知,在不同轨道半径上,离子需要设定不同的切向速度,半径越小,初始切向速度越大。

3 结果与讨论

在 3 个模型中,分别对离子轴向振荡周期 T 与轴向振幅 Z_{max} ,以及与轨道半径 r 的关系进行实验,并将测量结果 $T-Z_{max}$ 和 $T-r$ 分别称为轴向色散和径向色散曲线。测试中,中心电极电压值 $U_c = -3200$ V 保持不变,测试离子的质荷比为 m/z 100。

在理想和畸变模型中,离子飞行周期随轴向振幅和轨道半径的变化示于图 6。理论上,理想模型中的离子轴向飞行周期与轨道参数无关,但由于仿真本身的系统误差,即使是理想的几何结构模型也会存在少量的频率色散。图 6 中的橙色虚线并非绝对水平,从左到右有 1.3×10^{-7} (随 Z 振幅变化)和 3.7×10^{-7} (随 r 变化)的差别。

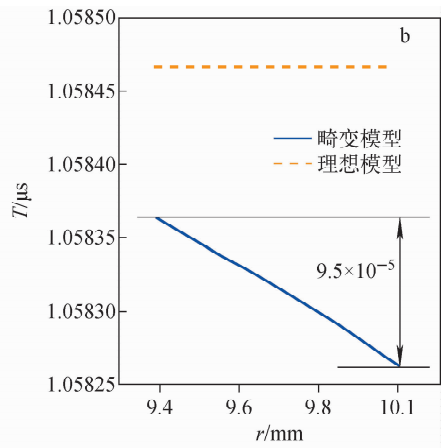
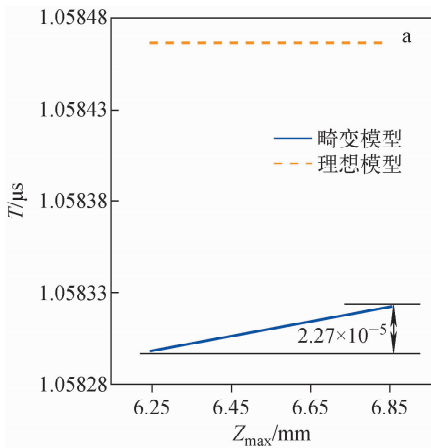


图 6 理想模型和畸变模型中,离子轴向飞行周期随轴向振幅(a)和轨道半径(b)的变化

Fig. 6 Changes of ion axial flight period with axial amplitudes (a) and orbital radius (b) in ideal and distortion models

畸变模型,即存在外电极间间隙和离子入射孔导致的边缘场时,相较于理想模型中的离子轴向飞行周期整体减小,轴向频率增加。这是由于外电极间隙处出现的电场溢出形成了1圈负电位,等效于附加了1个环形负电极,对正离子轴向振动产生了1个额外的回复力。

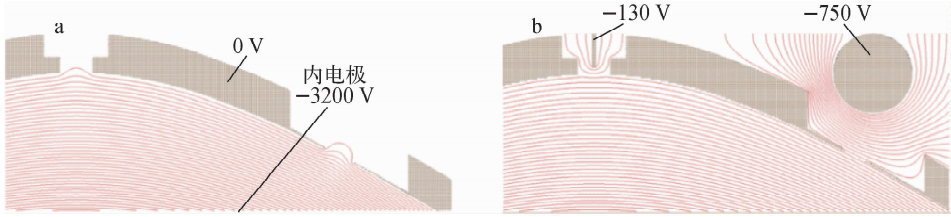
同时,相较于理想模型,畸变模型无论是随着离子的轴向幅度(图6a)还是径向半径(图6b)的改变,轴向飞行周期都会发生很大变化。图6a中的蓝色实线显示轴向色散随着 Z 振幅的增加而增加,从左到右增加 2.27×10^{-5} ;图6b中的蓝色实线显示离子径向色散随着半径 r 的增加而减少,变化达 9.5×10^{-5} 。这种色散将导致Oribtrap实际可达到的分辨率急剧下降,如果离子因初始注入条件引起在轨道半径 r 的起伏达到0.7 mm,径向色散达 $9.5 \times$

10^{-5} ,根据式(7),该静电阱的极限分辨率只能达到5 263。

场畸变模型的等位线分布示于图7a,可见,在外电极间隙和入射孔附近的等位线出现了明显扭曲。虽然等位线的扭曲在离子轨道涉及的 $r(\sim 9.5 \text{ mm})$ 和 $Z(\sim 6.8 \text{ mm})$ 处凭肉眼难以察觉,但通过仿真测出的轴向周期会有明显变化。

针对此问题,提出了采用增加补偿电极并调节其上电压来修正畸变场的方案,示于图7b。

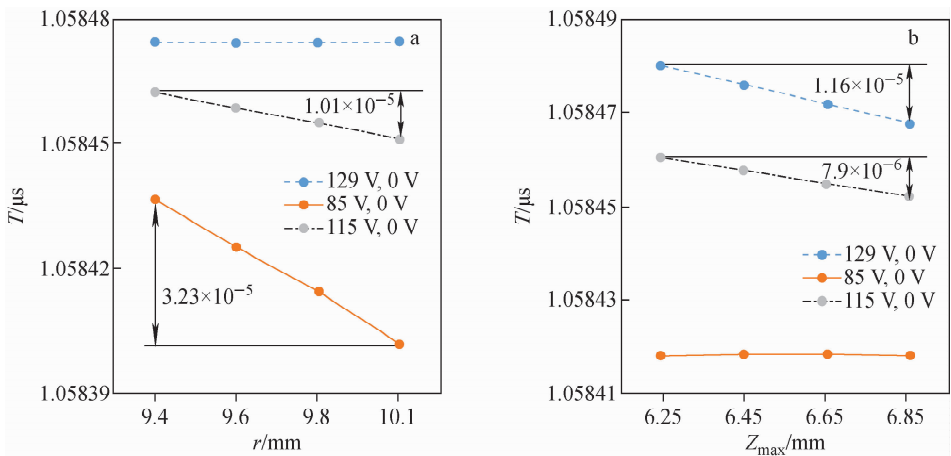
在畸变模型中,离子径向色散的变化比轴向色散更剧烈。为此,本实验通过调整外电极间隙的补偿电极电压进行修正,仿真实验证明该补偿电极发挥了很好的作用。维持入射孔补偿电极电压为0 V,调整中间环补偿电极电压到129、85、115 V时的径向色散和轴向色散的曲线示于图8。



注:a. 场畸变模型;b. 优化补偿电极后的矫正模型

图7 外电极间隙和引入孔附近的等位线分布图

Fig. 7 Distributions of equipotential lines near outer electrode gap and injection hole



注:中间环形补偿电极电压调整到129、85、115 V时,115 V的综合误差最小

图8 入射孔补偿电极电压为0 V时,轴向周期随轨道半径(a)和轴向振幅(b)

Fig. 8 Changes of ion axial flight period with orbital radius (a) and axial amplitudes (b) under the input perforation compensation electrode voltage of 0 V

当调整中间环补偿电极电压到 85 V 时(红线),轴向色散基本消失,但径向色散则高达 3.23×10^{-5} (对应极限分辨率约 15 000);如果调整中间环补偿电极电压到 129 V 时(蓝线),径向色散基本消失,但轴向色散则有 1.16×10^{-5} (对应极限分辨率约 43 000);如果设定中间环补偿电极电压到 115 V (黑线),径向色散上升到 1.01×10^{-5} ,而轴向色散降低到 7.9×10^{-6} ,综合分辨率以较坏因素考虑可达 49 500。可见,用 1 个电极来补偿电场畸变无法达到理想模型的水平。

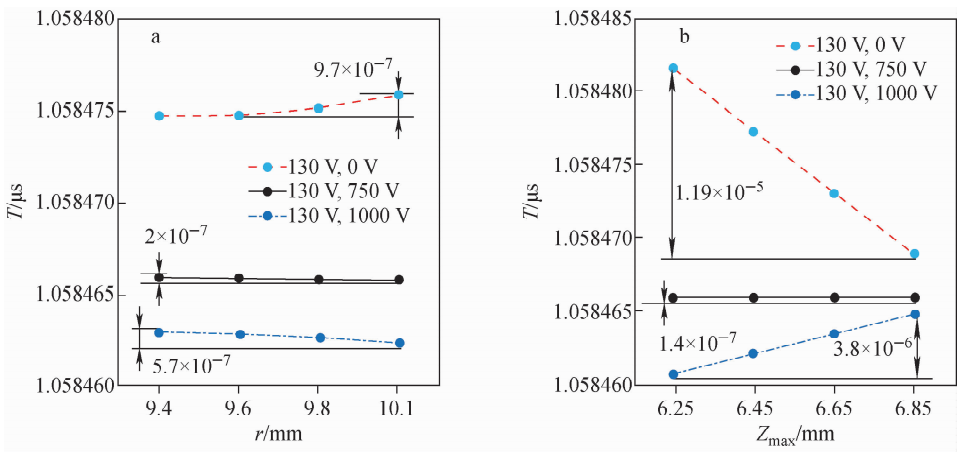
当同时调整中间环补偿电极电压和入射孔补偿电极电压,可进一步降低残余的场畸变。当中间环补偿电极电压为 130 V 时,入射孔补偿电极电压调整到 0 V,这时径向色散和轴向色散均比图 8 的蓝色虚线更差,示于图 9。但当入射孔补偿电极电压调整到 750 V,这时径向色散下降到 2×10^{-7} ,轴向色散下降到 1.4×10^{-7} ,此时综合极限分辨率可达 2 500 000。继续增大入射孔补偿电极电压至 1 000 V,可见轴向色散和径向色散均有所上升,极限分辨率下降。

按照以上最优组合的补偿电压,即中间环电极 130 V、入射孔电极 750 V、中心电极 -3 200 V,轨道阱内的等位线分布示于图 7b。与图 7a 相比,扭曲的等位线几乎被完全矫正。

对于质量较大的离子,由于进入轨道阱时

的中心电极电压更高,绕轴运动更加偏离圆形轨道,半径起伏更大。而且,因为轨道被压缩的时间较短,对比小质量离子,无论是在轴向空间还是径向空间上占用的范围更大,因此,畸变场对大质量离子分辨率造成的影响更大。根据本实验对大质量离子(m/z 1 000)和小质量离子(m/z 100)同次注入的仿真结果,得到 m/z 1 000 的轨道半径范围可达 9.1~10.5 mm,轴向振幅范围达 6.3~6.9 mm。采用上述的矫正电压值组合(中间电极 130 V、入射孔电极 750 V)对大质量离子进行同样的轴向运动周期测试,轴向色散为 1.4×10^{-7} ,径向色散为 3.6×10^{-7} 。通过补偿电极电压矫正后,在同一组调节电压值组合下,小质量离子在整个空间上的周期色散造成的极限分辨率高于大质量离子,但无论是大质量离子还是小质量离子,补偿后的周期色散均得到显著抑制,实现了百万以上的极限分辨率。

理想模型、场畸变模型和通过电压优化的矫正模型的色散值以及相应的极限分辨率值列于表 1。对比矫正模型和理想模型可以发现,矫正模型中径向色散引起的离子轴向飞行周期误差小于理想模型,而在轴向色散上两者的差异较小,矫正模型的综合结果优于理想模型。这可能是因为通过精细调节补偿电极电压后,可以恰好弥补仿真电场网格粗糙度引起的误差,使矫正模型中的分辨率比理想模型中的



注:入射孔补偿电极电压调整到 0、750、1 000 V 时,其中 750 V 的综合误差最小

图 9 中间环形补偿电极电压为 130 V 时,轴向周期随轨道半径(a)和轴向振幅(b)的变化

Fig. 9 Changes of ion axial flight period with orbital radius (a) and axial amplitude (b) under the intermediate ring compensation electrode voltage of 130 V

表 1 3 个模型下的轴向运动周期/频率色散值,以及相应的极限分辨率

Table 1 Axial motion period/frequency dispersion values and corresponding limiting resolution among the three models

参数 Parameter	理想模型 Ideal model		畸变模型 Distortion model		矫正模型 Correction model	
质荷比(m/z)	100	1000	100	1000	100	1000
轴向色散	1.3×10^{-7}	1.3×10^{-7}	2.27×10^{-5}	2.14×10^{-5}	1.4×10^{-7}	1.4×10^{-7}
径向色散	3.7×10^{-7}	7.9×10^{-7}	9.51×10^{-5}	2.02×10^{-4}	2×10^{-7}	3.6×10^{-7}
极限分辨率	1351351	632911	5258	2475	2500000	1388889

高,同时也验证了 Makarov 等^[22]提出的可以用补偿电极来修正内外电极表面划痕造成的误差。本次仿真采用 0.04 mm/grid 网格尺寸,尽管采用了表面“分数化(fractional)”处理,但这种平滑结果仍可能产生与理想曲面的差异,这种差异对场的影响比 1 μm 划痕更大。因此,增加补偿电极并调节电压可以弥补多种缺陷造成的边缘场效应,从而使静电轨道阱的实际分辨率得以提高。

4 总结

本工作主要研究了静电轨道阱外电极间隙和离子入射孔导致的边缘场对分辨率的影响,发现轨道阱分辨率在整个离子运动轨道空间上急剧下降,且径向分散造成的影响更大,难以通过调节单个补偿电极电压来消除。因此,提出了在外电极间隙和离子入射孔 2 处边缘场周围分别设置补偿电极,通过调节其电压的方法对畸变场进行修正。采用 m/z 100 小质量离子在理想、畸变和矫正 3 种模型中进行实验,分别测量了轴向飞行周期随轨道参数的变化,并找到了最优的补偿电压。仿真实验表明,通过调节 2 个补偿电极电压可以修正静电场,使存在边缘场缺陷的轨道阱极限分辨率达到 2 500 000。

当然,实际轨道阱质谱仪的分辨率还受加工组装精度(超出畸变场调节的区域)、电源稳定性、空间电荷等实验因素的影响,本工作提出的方法可为未来轨道阱的研究提供理论指导。

参考文献:

[1] YAN P, SUN Y, LUO J, LIU X, WU J, MIAO Y. Integrating the serum proteomic and fecal metaproteomic to analyze the impacts of overweight/obesity on IBD: a pilot investigation[J]. Clin Proteomics, 2023, 20(1): 6-18.

[2] YE X, CUI X, ZHANG L, WU Q, SUI X, HE A, ZHANG X, XU R, TIAN R. Combination of automated sample preparation and micro-flow LC-MS for high-throughput plasma proteomics [J]. Clinical Proteomics, 2023, 20(1): 3-12.

[3] PÉREZ-POLO S, IMRAN M A S, DIOS S, PÉREZ J, BARROS L, CARRERA M, GESTAL C. Identifying natural bioactive peptides from the common octopus (*Octopus vulgaris* Cuvier, 1797) skin mucus by-products using proteogenomic analysis[J]. Int J Mol Sci, 2023, 24(8): 7 145-7 163.

[4] 周岳. 基于非标记定量的蛋白质组学和糖蛋白质组学方法优化及应用[D]. 无锡:江南大学,2021.

[5] WILLIAMS T I, KOWALCHYK C, COLLINS L B, READING B J. Discovery proteomics and absolute protein quantification can be performed simultaneously on an Orbitrap-based mass spectrometer[J]. ACS Omega, 2023, 8(13): 12 573-12 583.

[6] 周杰. 乳清蛋白中糖基化蛋白质和糖基化脂质过氧化产物的含量分析及其影响因素研究[D]. 成都:成都大学,2022.

[7] 李林,杨双宁,秦国慧,亓妍文,赵坤宇,王丽萍. 基于 UHPLC-Q-Orbitrap HRMS 的 PD-1 抑制剂治疗的晚期肺癌患者血清代谢组学研究[J]. 郑州大学学报(医学版),2022,57(5):631-634. LI Lin, YANG Shuangning, QIN Guohui, QI Yanwen, ZHAO Kunyu, WANG Liping. Serum metabolomic study of PD-1 inhibitors based on UHPLC-Q-Orbitrap HRMS in patients with advanced lung adenocarcinoma[J]. Journal of Zhengzhou University (Medical Sciences), 2022, 57(5): 631-634(in Chinese).

[8] 陈旭,黄志芳,刘云华,刘玉洪,陈燕,秦登云,易进海. 基于 UHPLC-Q/Orbitrap-MS/MS 鉴定丹葛酚酮胶囊体内代谢产物研究[J]. 中国中药杂志,2022,47(18):5 052-5 063.

- CHEN Xu, HUANG Zhifang, LIU Yunhua, LIU Yuhong, CHEN Yan, QIN Dengyun, YI Jinhai. Study on metabolites *in vivo* of Dangefentong capsules based on UHPLC-Q/Orbitrap-MS/MS[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2022, 47(18): 5 052-5 063(in Chinese).
- [9] ZHAO H, WANG W, LIN T, GONG L. Serum metabolomics of benign essential blepharospasm using liquid chromatography and Orbitrap mass spectrometry[J]. Oxid Med Cell Longev, 2022: 1-16.
- [10] CHENG L, WANG L, CHEN B, WANG C, WANG M, LI J, GAO X, ZHANG Z, HAN L. A multiple-metabolites model to predict preliminary renal injury induced by iodixanol based on UHPLC/Q-Orbitrap-MS and ¹H-NMR[J]. Metabolomics, 2022, 18(11): 85-98.
- [11] NAUMANN L, HAUN A, HÖCHSMANN A, MOHR M, NOVÁK M, FLOTTMANN D, NEUSÜB C. Augmented region of interest for untargeted metabolomics mass spectrometry (AriumMS) of multi-platform-based CE-MS and LC-MS data[J]. Anal Bioanal Chem, 2023, 415: 3 137-3 154.
- [12] ZHANG K, LI C, ZHANG N, GAO X, SHEN J, CHENG D, WANG Y, ZHANG H, LV J, SUN J. UPLC-QE-Orbitrap-based cell metabolomics and network pharmacology to reveal the mechanism of *N*-benzylhexadecanamide isolated from Maca (*Lepidium meyenii* Walp.) against testicular dysfunction[J]. Molecules, 2023, 28(10): 4 064-4 081.
- [13] KINGDON K H. A method for the neutralization of electron space charge by positive ionization at very low gas pressures[J]. Physical Review, 1923, 21(1 923): 408-418.
- [14] GILLIG K J, BRIAN K B, DAVID H R. Ion motion in a Fourier transform ion cyclotron resonance wire ion guide cell[J]. International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 1996, 157 158: 129-147.
- [15] MAKAROV A. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis[J]. Anal Chem, 2000, 72(6): 1 156-1 162.
- [16] HARDMAN M, MAKAROV A A. Interfacing the orbitrap mass analyzer to an electrospray ion source[J]. Anal Chem, 2003, 75(7): 1 699-1 705.
- [17] HU Q, NOLL R J, LI H, MAKAROV A, HARDMAN M, COOKS R G. The Orbitrap: a new mass spectrometer[J]. J Mass Spectrom, 2005, 40(4): 430-443.
- [18] MAKAROV A, DENISOV E, KHOLOMEEV A, BALSCHUN W, LANGE O, STRUPAT K, HORNING S. Performance evaluation of a hybrid linear ion trap/Orbitrap mass spectrometer[J]. Anal Chem, 2006, 78(7): 2 113-2 120.
- [19] DING L, SUDAKOV M, KUMASHIRO S. A simulation study of the digital ion trap mass spectrometer[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2002, 221(2): 117-138.
- [20] DING L, SUDAKOV M, BRANCIA F L, GILES R, KUMASHIRO S. A digital ion trap mass spectrometer coupled with atmospheric pressure ion sources[J]. Journal of Mass Spectrometry, 2004, 39(5): 471-484.
- [21] SUN L, XUE B, HUANG Z, CHENG P, MA L, DING L, ZHOU Z. Chemical mass shifts in a digital linear ion trap as analytical identity of *o*-, *m*-, and *p*-xylene[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2018, 29(7): 1 386-1 393.
- [22] MAKAROV A, GRINFELD D, AYZIKOV K. Fundamentals and applications of Fourier transform mass spectrometry[M]. San Diego: Elsevier, 2019: 43-48.
- [23] KORSUNSKII M I, BAZSAKUTSA V A. A study of the ion-optical properties of a sector-shaped electrostatic field of the difference type [J]. Sov Phys Tech Phys, 1958, 3: 1 396-1 409.
- [24] PERRY R H, HU Q, SALAZAR G A, COOKS R G, NOLL R J. Rephasing ion packets in the Orbitrap mass analyzer to improve resolution and peak shape[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2009, 20(8): 1 397-1 404.
- [25] SIMION, Version 8. 2[CP]. Scientific Instrument Services Inc, 2021.
- [26] KHARCHENKO A, VLADIMIROV G, HEEREN R M, NIKOLAEV E N. Performance of Orbitrap mass analyzer at various space charge and non-ideal field conditions: simulation approach [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2012, 23(5): 977-987.