

高分辨平面多次反射飞行时间质量分析器的性能模拟研究

戴梦杰¹, 姚如娇^{1,2}, 董栋^{1,2}, 蒋公羽^{1,2}, 任维松^{1,2}, 景加荣^{1,2}

(1. 上海航天裕达科技有限公司, 上海 200240; 2. 上海卫星装备研究所, 上海 200240)

摘要: 平面“二维等时飞行时间(2DisoTOF)”是一种新型多次反射飞行时间质量分析器, 仅由一系列平板电极平行排列构成, 具有结构简单、体积紧凑和质量分辨率高等优点。本研究采用模拟仿真方法构建了新结构参数的 2DisoTOF 模型, 在原结构基础上将 Z 方向的电极长度提升至 1 000 mm。优化了前端离子引入装置的冷却效果和镜电极电压参数, 并在考虑空间电荷效应的情况下, 研究了离子数量及带电价态对飞行时间质量分辨率的影响规律。模拟结果表明: 以空气作为冷却气, 镜电极 X0 的电压 V_{X0} 为 24 V, 一阶和二阶聚焦电压差 ΔV_1 、 ΔV_2 分别为 13、11 V 时, 获得的质量分辨率最高可达 168 576。当离子数量增多或带电价态升高时, 飞行时间质量分辨率随之降低。相较于离子价态升高所产生的影响, 离子数量增多对质量分辨率造成的负面影响更突出。然而, 即使离子数量增多、带电价态升高使空间电荷效应显著增强, 2DisoTOF 仍能获得 20 000 以上的高分辨率, 为后续优化和实际应用提供了坚实的理论依据和实践参考。

关键词: 高分辨; 平面多次反射飞行时间质量分析器; 离子冷却; 检测效率; 空间电荷效应

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2026)00-0001-11

DOI: 10.7538/zpxb.2025.0117

CSTR: 32365.14.zpxb.2025.0117

Performance Simulation Study of a High-Resolution Planar Multi-Reflecting Time-of-Flight Mass Analyzer

DAI Meng-jie¹, YAO Ru-jiao^{1,2}, DONG Dong^{1,2}, JIANG Gong-yu^{1,2}, REN Wei-song^{1,2}, JING Jia-rong^{1,2}

(1. Shanghai Aerospace Yuda Technology Limited Company, Shanghai 200240, China;

2. Institute of Spacecraft Equipment, Shanghai 200240, China)

Abstract: The planar “two-dimension isochronous time-of-flight (2DisoTOF)” is a new type of multiple-reflection time-of-flight mass analyzer. It is composed of a series of flat plate electrodes arranged in parallel, boasting advantages such as simple structure, compact size, and high mass resolution. In this study, a 2DisoTOF model with new structural parameters was constructed through simulation, in which the electrode length in the Z-direction was extended to 1 000 mm based on the original structure. This aimed to effectively lengthen the ion drift path, thus significantly increasing the flight time of ions within the analyzer to achieve a higher mass resolution. After the model construction, its analytical performance was investigated by simulation. Firstly, the cooling conditions of the ion introduction device in the front-end were optimized, and the cooling effects on ion kinetic

energy under the conditions of using air and helium as the cooling gas were studied respectively. Compared with the results when helium was used as the cooling gas, it was proved that air could more effectively reduce the ion kinetic energy than helium. Secondly, The voltage parameters of the mirror electrodes were investigated, and the magnitude relationship between the first-order focusing voltage difference ΔV_1 and the second-order focusing voltage difference ΔV_2 was studied. By evaluating the trajectory width of ions reaching the detector focal plane, the optimal value of the voltage V_{x0} on the mirror electrode X0 in the drift direction was obtained, and the values of ΔV_1 and ΔV_2 were optimized respectively. It was demonstrated that when $V_{x0}=24$ V, $\Delta V_1=13$ V, and $\Delta V_2=11$ V, the highest mass resolution obtained can reach 168 576. Additionally, the influence of ion number and charge on the mass resolution was studied with consideration of the space charge effects. The simulation results showed that when the ion number or charge increased, the mass resolution decreased accordingly. This degradation was attributed to the intensified electrostatic repulsion among ions at elevated densities and charge states, which led to the ion self-bunching and the neighboring mass peaks coalescence, consequently compromising the mass resolution. Compared with the influence caused by increasing the ion charge, the negative effect of the increasing ion number on the mass resolution was more significant. However, even under the circumstances of large number of ions with highly charged, the 2DisoTOF could still achieve a high resolution exceeding 20 000, suggesting that this type of mass analyzer possesses significant performance potential. This provides a solid theoretical basis and practical reference for future optimization and practical applications of 2DisoTOF mass analyzer.

Key words: high mass resolution; planar multi-reflecting time-of-flight mass analyzer; ion cooling; detection efficiency; space charge effects

质谱仪通过测量离子的准确质量来确定化合物的组成和结构等信息,在医学^[1]、刑事^[2]、能源^[3]、环境^[4]及食品安全^[5]等领域发挥着不可替代的作用。质量分辨率是质谱仪的重要指标,通常将质量分辨率高于 10 000 的质谱仪定义为高分辨质谱仪,其对复杂化合物组成和结构的确定具有重要意义^[6-7]。飞行时间(time-of-flight, TOF)是质谱仪常用的一种高分辨质量分析器,由 Stephens 等^[8]于 1946 年首次提出,其利用不同质荷比离子飞行时间的差异实现质量分析,广泛应用于各类研究装置中。

根据离子的飞行轨迹,将 TOF 质量分析器分为传统直线型和反射型,其中传统直线型的质量分辨率相对较低^[9]。反射型飞行时间质谱仪是对传统直线型结构的改进,早在 1973 年, Mamyrin 等^[10]就已提出引入反射电场的方法,相较于直线型结构,可将仪器的分辨率提升 1 个数量级,实现分辨率突破 1 000。为兼顾制造能力和实用性,早期的商用飞行时间质谱仪通常采用单反射 TOF 结构,这一结构限制了其对日益复杂样

品的高分辨分析能力^[11]。因此,多传输通道飞行时间(multi-pass TOF)质量分析器随之出现,其中多次反射飞行时间(MR-TOF)利用反射电极对离子进行多次反射,在不增大仪器体积的前提下大幅度延长飞行距离,从而实现质量分辨率的提升,现已成为领域内的研究热点。

Yan 等^[12]提出了一种带大气压接口的高分辨多次反射飞行时间质谱仪,可将离子飞行路径延长至 1 000 m 以上,质量分辨率达 116 050。Yavor 等^[13]报道了采用无网离子镜结构高分辨多次反射飞行时间质谱仪的初步研究进展,通过优化离子镜的几何结构和静电场分布,实现质量分辨率的提升。Willis 等^[14]采用 EFP(encoded frequency pushing)技术,实现多次反射飞行时间质谱仪的无损灵敏度全质量范围采集,在高速采集下保持了稳定的质量准确度。上述多次反射飞行时间质量分析器中,离子仅在飞行方向发生多次反射;而在与离子飞行轨迹垂直的方向上,离子束会随着飞行距离的增加发生扩散,导致到达检测器时的轨迹变宽。针对这一问题, Verentchikov

等^[15]通过在每次反射路径的中间位置, 沿着离子束轨迹方向放置透镜组, 实现对离子漂移方向运动的聚焦。Stewart 等^[16]报道了一种具有长聚焦透镜的多次反射飞行时间质量分析器, 优化了离子在长距离飞行中的空间扩散程度, 质量分辨率最高可达 70 000。Sudakov 等^[17]提出在飞行和漂移方向同时设定等时系统的概念, 并称之为“二维等时飞行时间(2DisoTOF)”。在该平面多次反射飞行时间质量分析器中, 离子在飞行方向和漂移方向均存在反射行为, 可实现质量分辨率超过 50 000。但该模拟研究中, 并未考虑空间电荷效应对质量分析器性能产生的多方面影响。石勇等^[18]通过研究飞行时间质谱峰的半高峰宽与激光能量等参数的关系, 从理论角度分析了空间电荷效应的现象。由空间电荷效应形成的机理可知^[19], 其在离子密度较高时的影响尤为显著, 是平面多次反射飞行时间质量分析器研究过程中无法忽略的重要因素。

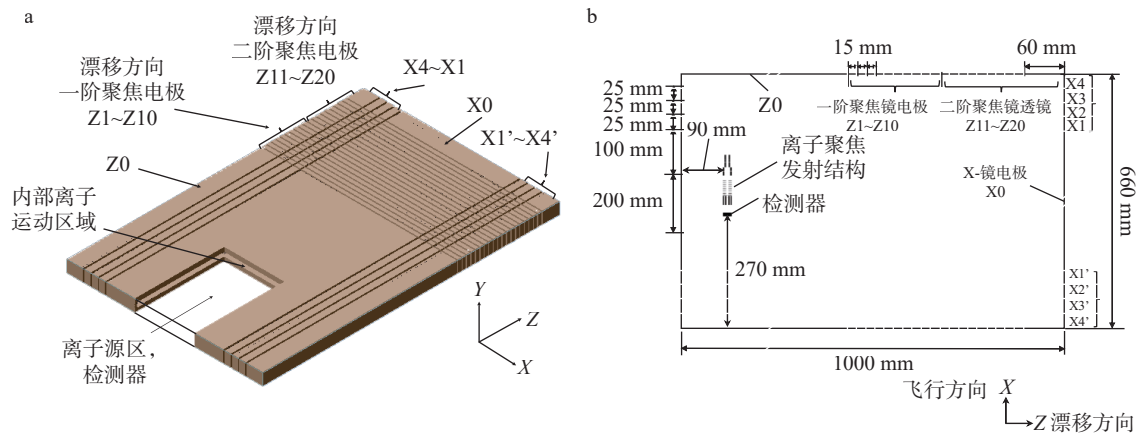
本文以文献报道^[17]的“二维等时”平面多次反射飞行时间质量分析器模型为基础, 通过修改结构参数, 并对镜电极电压参数进行仿真优化, 以实现质量分辨率的提升; 同时, 进一步在仿真

模型中引入空间电荷效应, 研究离子数量和价态对质量分辨率的影响。

1 模拟实验部分

1.1 平面多次反射飞行时间质量分析器结构设计

采用 SIMION 软件建立平面多次反射飞行时间质量分析器结构模型, 示于图 1。为提高计算精度, 本研究采用二维结构模型, 网格精度设为 50 μm 。该模型参考 Sudakov 等^[17]报道的结构, 由多段平行电极组成。为增加飞行方向的反射次数与路径长度, 本文构建的平面多次反射飞行时间质量分析器整体尺寸为长 1 000 mm, 宽 660 mm。定义离子沿 X 轴正方向为飞行方向, 沿 Z 轴正方向为漂移方向。Z-镜电极组沿漂移方向平行放置, 其中电极 Z0、Z1~Z19、Z20 长度分别为 285、15、60 mm, 定义 Z1~Z10 为一阶段聚焦镜电极, Z11~Z20 为二阶段聚焦镜电极; X-镜电极组沿飞行方向排列, 电极 X0、X1~X3、X4 长度分别为 400、25、55 mm, 电极 X1'~X4' 与电极 X1~X4 关于电极 X0 对称放置, 其长度对应相等。



注: a. 电极结构模型; b. 结构示意图(X-Z平面)

图 1 平面多次反射飞行时间质量分析器

Fig. 1 Geometry of planar multi-reflecting time-of-flight mass analyzer

如图 1a 所示, 每个矩形电极上的电压由漂移方向电压与飞行方向电压叠加而成。在漂移方向, 一阶聚焦镜电极组和二阶聚焦镜电极组上施加的电压呈线性增加, 从而在漂移方向上形成一个简单的两级反射镜, 使离子在 Z 方向运动聚焦并发生反射。本工作中, 定义一、二阶聚焦透

镜组首尾电极的电压差分别为 ΔV_1 、 ΔV_2 , 则漂移方向电极电压 V_{zn} 的取值可根据式(1)计算得出, 其中, Z0 电极上的电压 V_{z0} 始终为 13 580 V。本工作将重点讨论 ΔV_1 与 ΔV_2 的大小关系及具体取值, 二者对飞行时间的质量分辨率具有关键影响。飞行方向镜电极上的电压施加为优化后的

固定值, 即 $V_{X1}=V_{X1'}=-20\ 457\ \text{V}$ 、 $V_{X2}=V_{X2'}=2\ 163\ \text{V}$ 、 $V_{X3}=V_{X3'}=9\ 710\ \text{V}$ 、 $V_{X4}=V_{X4'}=13\ 580\ \text{V}$, 而 $V_{X0}=\Delta V_1+\Delta V_2$, 以此构建能使离子在 X 方向发生反射的电场。对于电极 X1 和 X2(间距 2.5 mm), 其宏观平均场强为 $8.8\times 10^6\ \text{V/m}$ 。在实际设计中, 鉴于此类多次反射飞行时间质量分析器的工作气压要求在 $10^{-7}\ \text{Pa}$ 及以下, 该场强值远低于由 Fowler-Nordheim 方程^[20]预测的光滑不锈钢电极场致发射临界场强(约 $10^8\ \text{V/m}$ 量级), 因此该间隙发生电击击穿的风险可忽略不计。通过漂移方向电压与飞行方向电压的叠加, 可使离子同时在两个方向飞行聚焦。

$$V_{Zn} = \begin{cases} V_{Z0} + \frac{\Delta V_1}{10} \times n & 0 \leq n \leq 10 \\ V_{Z0} + \Delta V_1 + \frac{\Delta V_2}{10} \times n & 10 < n \leq 20 \end{cases} \quad (1)$$

如图 1b 所示, 在距离 Z 轴左端电极 90 mm 处放置 1 个离子聚焦发射装置作为离子引入点。该装置整体长度为 130 mm, 宽度为 20 mm, 由线性离子阱、透镜组和引出电极组成, 详细结构示于图 2。在构成离子阱的柱状电极 R1~R4 上, 仅施加幅值 350 V、频率 1 MHz 的射频电压, 用于束缚离子并实现离子动能冷却。冷却约 1 ms 后, 撤除 R1~R4 上的射频电压, 此时透镜组 L1~L9 和引出电极组 E1~E5 上开始施加

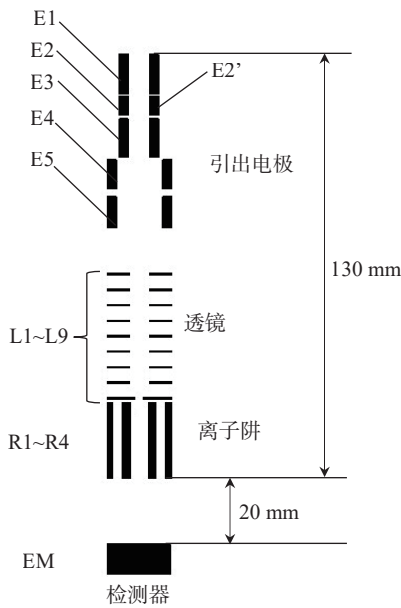


图 2 离子聚焦发射装置结构及检测器位置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the ion focusing emission device structure and the position of the detector

直流电压(具体电压值列于表 1), 将离子聚焦传输后逐出, 使其沿 X 轴正方向飞行。在引出透镜 E2 和 E2' 上施加不同幅值的直流电压(分别为 382、-382 V), 使离子出射后在 Z 轴上也具有一定动能, 从而实现离子在 Z 轴方向的运动漂移。检测器 EM 放置于该装置下方 20 mm 处, 其上不施加电压, 仅作为模拟检测器(MCP)的离子接收平面光学装置, 承担离子飞行时间记录终点的功能。

表 1 离子发射聚焦装置中各电极电压

Table 1 Voltage application on the electrodes of the ion focusing emission device

引出电极 Extraction electrode	电压 Voltage/V	透镜 Lens	电压 Voltage/V
E1	0	L1	-10000
E2	382	L2	-7900
E2'	-382	L3	-5800
E3	0	L4	-3700
E4	-10000	L5	-1600
E5	-10000	L6	-1550
		L7	-1500
		L8	2
		L9	2

1.2 电场分析

在 2DisoTOF 质量分析器中, 离子在漂移方向和飞行方向同时进行能量聚焦, 同时定义 Y 方向为径向方向。离子在 X 方向和 Z 方向的等时运动由 X 镜电极与 Z 镜电极的发射作用叠加形成, 该体系中任意一点的电势可表示为^[17]:

$$\phi(X, Y, Z) = \phi_1(X, Y) + \phi_2(Z, Y) \quad (2)$$

由上式可见, 2DisoTOF 质量分析器在 X 方向和 Z 方向的电势分布相互独立, 通过对两方向电极施加电压, 可实现各自方向上的空间能量聚焦。离子在平面多次反射飞行时间质量分析器中的运动方程可表示为^[17]:

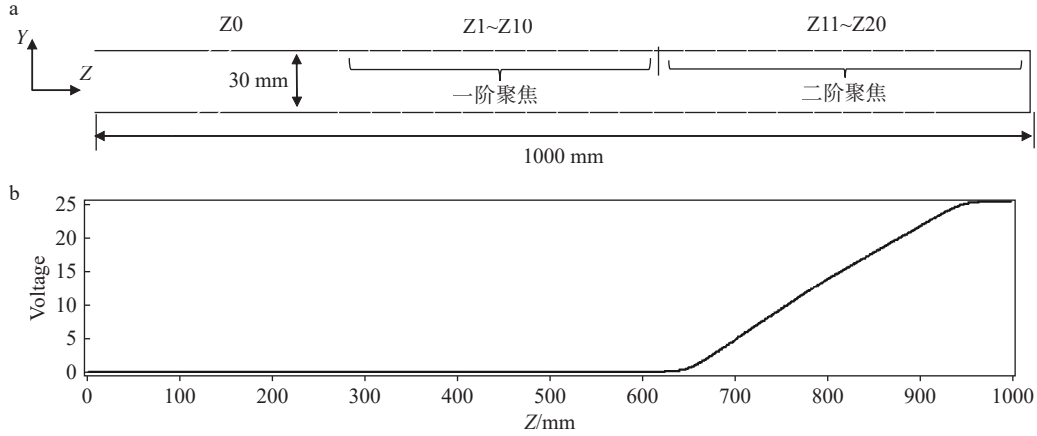
$$\begin{aligned} m \frac{d^2 X}{dt^2} &= -e \frac{\partial}{\partial X} \phi_1(X, Y) \\ m \frac{d^2 Z}{dt^2} &= -e \frac{\partial}{\partial Z} \phi_2(Z, Y) \\ m \frac{d^2 Y}{dt^2} &= -e \frac{\partial}{\partial Y} [\phi_1(X, Y) + \phi_2(Z, Y)] \end{aligned} \quad (3)$$

离子在 X 方向和 Z 方向的运动完全独立, 通过对二者的拟合可得到离子在 Y 方向的运动轨迹。显然, 飞行过程中, 离子在 Y 方向的运动幅度和速度越小越好, 这就要求离子在 Y 方向的初

始动能为 0, 且初始位置始终处于 $Y=0$ 平面, 尽量减少 X 和 Z 方向的耦合运动。

$Y-Z$ 平面电极结构及电势分布示于图 3。通过施加一阶聚焦电压差 ΔV_1 和二阶聚焦电压差

ΔV_2 , 可形成一个结构简单的两级反射镜, 确保离子束在飞行过程中先发散, 而在到达检测器时聚焦, 满足检测器的检测宽度要求, 同时实现在 Z 方向的最终反射。



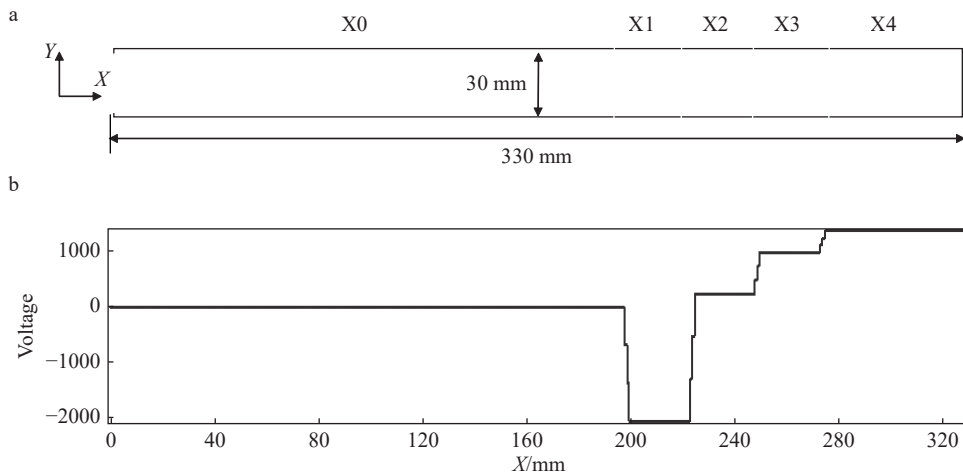
注: a. 漂移方向的镜电极结构图; b. 中心平面沿 Z 方向电势分布, 其中一阶聚焦电压差 ΔV_1 为 12.4 V, 二阶聚焦电压差 ΔV_2 为 10.6 V

图 3 $Y-Z$ 平面电极结构及电势分布图

Fig. 3 Electrode structure and potential distribution in the $Y-Z$ plane

$X-Y$ 平面电极结构及电势分布示于图 4, 其作用是使离子在出射后, 通过 $X1$ 电极获得 1 个正向加速度以快速飞行, 随后通过 $X2 \sim X4$ 电极

提供的反向加速度实现离子的减速并最终反射。离子通过多次反射延长飞行时间, 优化了分离效果, 进而有效提高了质量分辨率。



注: a. 漂移方向的镜电极结构图(一半); b. 中心平面沿 X 方向的内部电势分布, 其中优化后的值 $V_{X0}=23$ V、 $V_{X1}=2\ 163$ V、 $V_{X2}=2\ 163$ V、 $V_{X3}=9\ 710$ V、 $V_{X4}=13\ 580$ V

图 4 $X-Y$ 平面电极结构及电势分布图

Fig. 4 Electrode structure and potential distribution in the $X-Y$ plane

1.3 空间电荷模型与质量分辨率计算方法

在模拟中建立了 Barnes-Hut 八叉树空间电荷效应模型^[21], 并将其应用于离子数量及价态模拟研究。该算法原理为: 首先将所有电荷空间划分为一定数量的正方体, 以构建八叉树结构, 每

个正方体即为八叉树的节点。对于任意 1 个电荷 q_i , 计算其受到其他所有电荷的作用力。在 Barnes-Hut 算法中, 将其他电荷分为近场电荷和远场电荷, 区分方式为计算某个八叉树节点与电荷 q_j 的距离 d 和相对节点尺寸 s 的比值, 并将该

比值与设定的精度阈值 θ 进行比较。当 $s/d \geq \theta$ 时,为远场电荷;当 $s/d < \theta$ 时,为近场电荷。电荷 q_j 受到其他电荷的作用力计算公式示于式(4):

$$\vec{F}_{ij} = \begin{cases} k \frac{q_i q_j \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} & \frac{s}{d} \geq \theta \\ k \frac{Q_i q_j \vec{r}_{ij}}{r_{ij}^2} & \frac{s}{d} < \theta \end{cases} \quad (4)$$

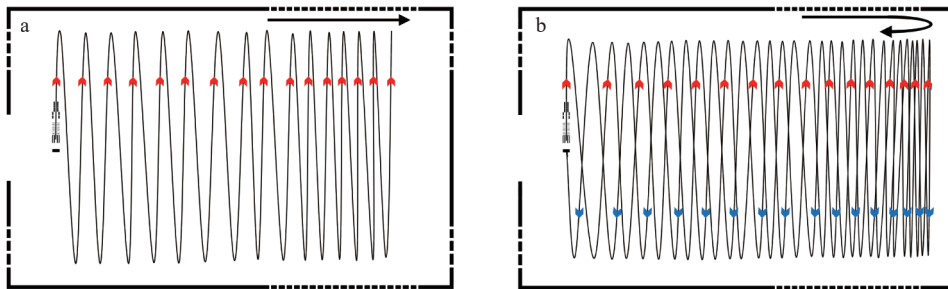
式中, \vec{F}_{ij} 表示电荷 q_i 对电荷 q_j 的库仑力; k 为库伦常数; \vec{r}_{ij} 表示从第 j 个离子指向第 i 个离子的位置矢量; Q_i 为该节点内所有电荷等效至质心位置 \vec{r}_i 上的 1 个点电荷。

因此,根据带电粒子之间相互作用在邻近空间中的归集,对较大规模离子群的空间电荷效应进行加速计算为:

$$\vec{F}_j = \sum_{i \neq j} \vec{F}_{ij} \quad (5)$$

本文中,飞行时间质谱分辨率表达式示于式(6)^[22]。

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{T}{2\Delta T} \quad (6)$$



注: a. Z轴方向发生反射前; b. Z轴方向发生反射后达到检测器; 红色、蓝色箭头分别指示 Z轴发生反射前和发生反射后的离子运动方向

图5 平面多次反射飞行时间质量分析器中的离子运动轨迹图

Fig. 5 Ion motion trajectories in the planar multi-reflection time-of-flight mass analyzer

2 结果与讨论

2.1 离子冷却条件研究

多次反射飞行时间质量分析器的质量分辨率与引入离子的初始状态密切相关^[25]。有报道^[26]证实,离子阱中离子冷却越彻底,进入飞行时间质量分析器的状态就越集中,最终获得的质量分辨率就越好。本工作通过向线性离子阱中通入冷却气体的方式,实现离子初始动能的冷却,并研究不同冷却气体的种类和气压对冷却效果的影响。模拟中,冷却气体种类设为氦气和空气,气压取值分别为 0、0.013、0.13、0.33、0.67、1.33、2.33 Pa; 选用 m/z 1 000、1 001、1 002、1 003 离子

式中 m 为质量数, Δm 为该峰 50% 峰高处的峰宽, T 为离子在质量分析器中的飞行时间, ΔT 为离子飞行时间单位峰宽。由此可知,影响飞行时间质谱分辨率的关键因素是 T 和 ΔT 。其中,可通过增加反射次数从而延长飞行距离来提升 T ; 而 ΔT 与整体结构、电极参数及空间电荷效应等因素相关,需进行详细讨论。

1.4 离子运动轨迹

离子运动轨迹和质谱峰模拟通过软件 AXSIM 实现,该软件常用于离子阱、四极杆等质量分析器的性能模拟研究^[23-24]。在平面多次反射飞行时间质量分析器中,离子运动轨迹在飞行方向表现为聚焦镜电极间的多次反射,示于图 5a; 离子束在 Z 方向则呈缓慢漂移状态,在 X-镜电极前发生 1 次反射,示于图 5b。整体运动轨迹呈锯齿形 (zig-zag), 离子云沿 Z 轴正方向漂移时发生扩散,经反射向 Z 轴负方向运动时又发生聚焦,这种“聚焦-发散-聚焦”的运动模式将有效改善离子分析过程中的空间电荷效应。

各 100 个;冷却时间设置为 1 ms。由于离子动能与速度的平方成正比,为便于直观理解,本文以离子的运动速度表征动能。冷却 1 ms 后,离子束中离子初速度的最大值和最小值的变化情况示于图 6。

由图 6a 可见,随着气压增大,离子运动速度逐渐降低,且空气的碰撞冷却效果显著优于氦气;在所有气压条件下,离子的最大与最小运动速度均小于氦气环境下的数值。当气压达到 1.33 Pa 时,空气条件下的离子初始动能已降至最低值,进一步提升气压至 2.33 Pa 时,其动能无明显变化;而在氦气 2.33 Pa 条件下,离子最大速

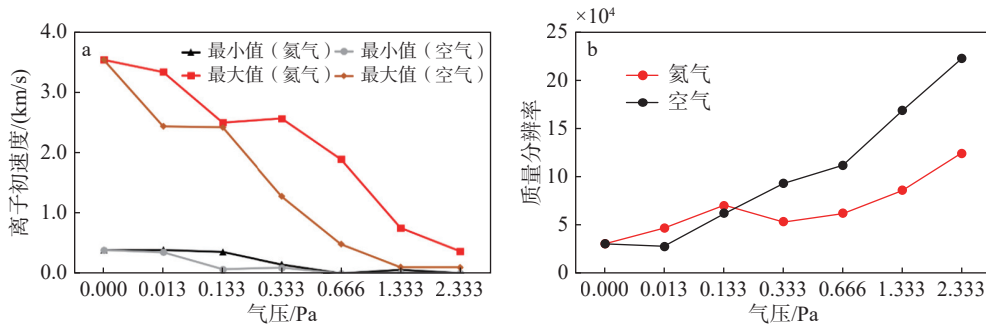


图 6 不同冷却气种类和气压条件下的离子冷却效果(a)和质量分辨率(b)

Fig. 6 Ion cooling effect (a) and mass resolution (b) under different types and pressure conditions of cooling gas

度仍有显著下降,但进一步增加气压可能对仪器其他部分产生不良影响。这是因为空气成分复杂,所含气体成分的质量数基本均高于氦气,与离子碰撞时能量传递效率更高。例如,有研究表明^[27],空气中占比最高的氮气(约 78%),在硬球碰撞模式下,以氮气作为碰撞气时,相同质荷比离子的离子-分子碰撞截面(CCS)显著大于以氦气作为碰撞气时的对应值,因此冷却效果更好。由图 6b 可知,随着碰撞气压升高,离子冷却更彻底,最终获得的质量分辨率也更高,尤其当气压大于 0.133 Pa 时,以空气作为碰撞气的效果逐渐显著优于氦气。综合离子初速度质量分辨率及仪器的影响,本研究选取空气作为冷却气,气压值设为 1.33 Pa,冷却时间为 1 ms,开展后续仿真研究。

2.2 镜电极电压参数优化研究

本文研究了镜电极电压参数 V_{x0} 及其组成 ΔV_1 、 ΔV_2 值对离子飞行轨迹的影响。经前期大致的参数摸排,初步设定 V_{x0} 为定值 24 V,首先探究 ΔV_1 和 ΔV_2 值的大小关系。当 $\Delta V_1 > \Delta V_2$ 时,离子在飞行初期立即开始分散,整个飞行过程中

分散程度更高,示于图 7a;而在反射回到检测器的过程中,离子束又重新聚焦并打在检测极板上,这将有效降低离子飞行过程中的空间电荷效应,从而获得更高的分辨性能。当 $\Delta V_1 < \Delta V_2$ 时,离子完成发散过程所需的时间延长,使得反射轨迹看上去较为稀疏,示于图 7b。这意味着离子在飞行过程中相对密集,离子间相互作用的时间也随之增加,进而导致质量分辨率下降。

确定 ΔV_1 和 ΔV_2 的大小关系后,根据离子在检测器焦平面上的轨迹宽度对其各自的最优值进行分析研究。当宽度分布较窄时,更多离子可被轰击在检测器中心的有效面积上,从而提高仪器的灵敏度。设定 ΔV_1 取值范围为 12.2~13.6 V,每隔 0.2 V 取 1 个数据,对应的 ΔV_2 取值范围为 11.8~10.4 V;为满足 $\Delta V_1 + \Delta V_2 = 24$ V 以及 $\Delta V_1 > \Delta V_2$ 的要求,具体取值列于表 2。此外,离子飞行至 Z 轴右端被反射后的运行轨迹,需要与反射前的运行轨迹形成接近 180° 的相位差,才能使离子最终抵达离子聚焦反射装置下方的检测器并被检出。由表 2 可见,随着 ΔV_1 和 ΔV_2 的差值增大,检测器焦平面上的离子轨迹宽度逐渐变窄。当

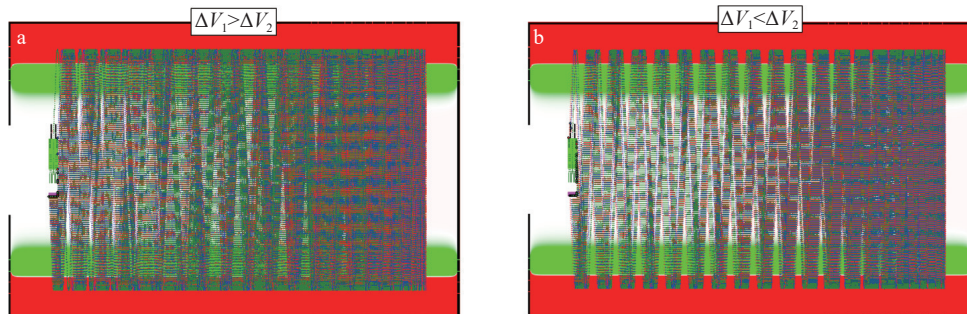
注: a. $\Delta V_1=12.2$ V, $\Delta V_2=11.8$ V; b. $\Delta V_1=11.8$ V, $\Delta V_2=12.2$ V

图 7 离子飞行轨迹图

Fig. 7 Ion flight path diagrams

ΔV_1 和 ΔV_2 分别为 13.0、11.0 V 时, 离子轨迹宽度最窄, 仅为 6.3 mm, 此时离子的检测效率最高, 对应的质量分辨率也较好。当 ΔV_1 和 ΔV_2 的差值继续增大时, 离子轨迹宽度开始变宽, 该现象极

有可能是由于离子束在抵达检测器前发生了二次发散。后续甚至出现离子出发和到达时相位一致的情况, 使得离子无法抵达检测器并被成功检测。

表 2 不同 ΔV_1 和 ΔV_2 值时, 离子到达检测器焦平面的轨迹宽度

序号 No.	一阶聚焦电压差 ΔV_1 Voltage difference of first-order focusing/V	二阶聚焦电压差 ΔV_2 Voltage difference of second-order focusing/V	检测器上离子轨迹宽度 Width of the ion trajectory on the detector/mm
1	12.2	11.8	10.2
2	12.4	11.6	9.9
3	12.6	11.4	8.8
4	12.8	11.2	7.5
5	13.0	11.0	6.3
6	13.2	10.8	7.0
7	13.4	10.6	相位一致(无分辨)
8	13.6	10.4	相位一致(无分辨)

此外, 本文对 V_{x0} 值进行优化, 示于图 8a。当飞行轨迹宽度大于检测器总宽度 20 mm 时, 以 20 mm 计。当 V_{x0} 值在 20~24 V 范围内及 28、30 V 时, 离子轨迹宽度较窄; 尤其是 V_{x0} 为 23 V 时, 离子到达的轨迹宽度仅为 4.4 mm; 而 V_{x0} 值越大, 会使离子在 Z 方向的反射越早, 飞行时间越短。因此, 当 V_{x0} 为 28、30 V 时, 虽然离子到达检测器焦平面的宽度较窄, 但此时的质量

分辨率可能会降低。综合考虑, V_{x0} 的最优值为 23 V。当 V_{x0} 值变化时, ΔV_1 和 ΔV_2 的最优值也随之变化, 经模拟确定分别为 12.4 V 和 10.6 V, 最终得到的质谱峰示于图 8b。总飞行时间为 2 112 600 ns, 扣除离子冷却的 1 ms 后, 得到离子总飞行时间 T 为 1 112 600 ns。离子飞行时间单位峰宽为 3.30 ns, 根据式(6)计算得到质量分辨率为 168 576。

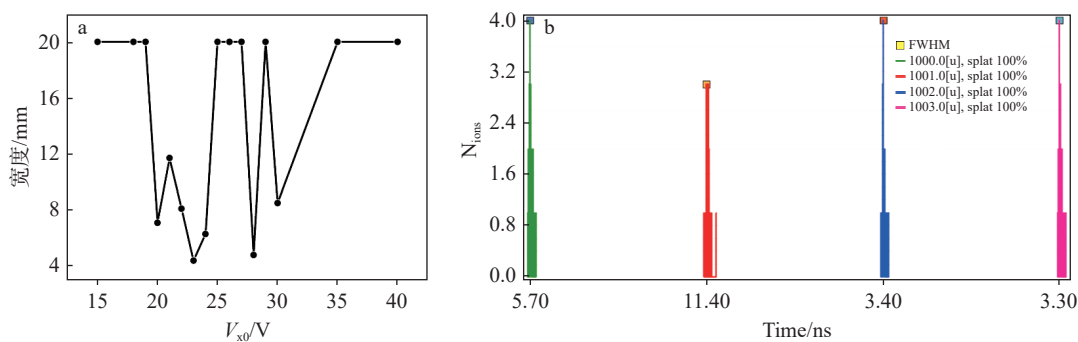


图 8 不同 V_{x0} 值条件下, 离子到达检测器焦平面的轨迹宽度变化情况(a), 最优条件下的离子分辨仿真图(b)

Fig. 8 Variation situation of the trajectory width of ions reaching the focal plane of the detector under different V_{x0} values (a), and simulation diagram of the ion mass resolution under optimal conditions (b)

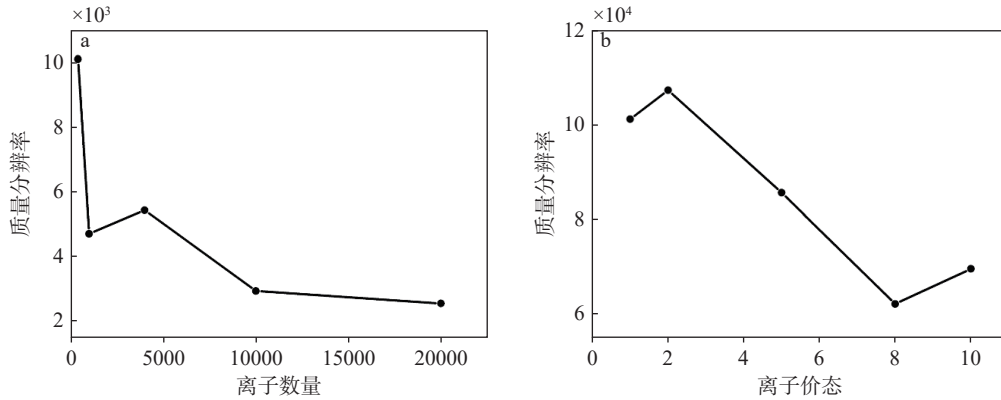
2.3 空间电荷效应研究

本文引入八叉树空间电荷效应模型, 研究了不同离子数量和价态对飞行时间质量分辨率的影响。在离子数量研究中, 选用质量数分别为 1 000、1 001、1 002、1 003 u 的 +1 价离子作为研

究对象, 每种质荷比的离子数量分别为 100、250、1 000、2 500、5 000 个, 即总离子数分别为 400、1 000、4 000、10 000、20 000 个。采用上文优化后的离子冷却参数和电参数, 开展有空间电荷效应的仿真对比实验, 得到的分辨率结果示于

图 9a。在仿真过程中纳入空间电荷效应后, 经优化的电参数条件下, 即使总离子数同样为 400 个, 质量分辨率也仅为 101 145, 相较于未引入空间电荷效应的情况降低了 40%。与此同时, 随

着离子数量的逐渐增加, 飞行时间质量分辨率整体呈下降趋势。当总离子数达到 10 000 时, 质量分辨率降至 30 000 以下, 随后下降趋势显著趋缓。



注: a. 离子数量; b. 离子价态

图 9 空间电荷效应对质量分辨率的影响

Fig. 9 Influence of space charge effect on the mass resolution

在离子价态研究中, 为保证所有离子的质荷比相同, 分别选用质量数 1 000、1 001、1 002、1 003 u 的 +1 价离子, 质量数 2 000、2 002、2 004、2 006 u 的 +2 价离子, 质量数 5 000、5 005、5 010、5 015 u 的 +5 价离子, 质量数 8 000、8 008、8 016、8 024 u 的 +8 价离子, 质量数 10 000、10 010、10 020、10 030 u 的 +10 价离子进行对比, 每种价态的离子总数均为 400 个。采用上文优化后的离子冷却参数和电参数, 对 5 组不同价态的离子进行仿真, 得到的质量分辨率情况示于图 9b。不同离子价态对质量分辨率的影响趋势与离子数量增加时的情况类似, 整体呈现下降趋势。具体而言, 当离子价态为 +1、+2 价时, 二者的质量分辨率无显著差异, 均维持在 100 000 左右; 从 +2 价持续提升至 +8 价的过程中, 分辨率呈线性下降趋势, 径直降至 60 000 左右; 此后, 下降趋势有所缓和。由此可见, 离子的价态越高, 离子飞行时间质量分辨率越低。然而, 相较于离子数量增加对质量分辨率的影响, 离子价态升高导致的分辨率下降程度相对更缓。对于质量数 10 000 u 左右的物质, 即便离子价态达到 +10 价, 其仿真分辨率仍可达到 69 500。

在多次反射飞行时间质量分析器中, 离子数量增加或者离子价态升高均会导致质量分辨率

下降, 其根本原因在于二者都加剧了空间电荷效应, 但影响程度与作用机制存在差异。空间电荷效应源于离子云内部的库仑排斥力。当离子数量增加时, 离子云的空间电荷密度显著上升, 导致离子间相互作用的复杂性和累积效应增强, 从而引起离子束的显著扩散和飞行时间分布的离散, 最终导致质量分辨率下降。相较而言, 在保持 m/z 不变的前提下, 提升离子价态意味着单个离子所带电荷量增加。虽然离子总数不变, 但离子云的总电荷量及由此产生的整体库仑排斥力会增强。这种增强的排斥力会引发离子自聚束与峰合并, 促使离子间能量发生重分配(即高能离子被减速、低能离子被加速), 最终导致不同初始能量的离子运动同步化, 使得质谱峰发生合并, 无法分辨^[28]。

3 结论

本文对平面型“二维等时飞行时间”质量分析器开展仿真研究, 通过优化前端离子冷却条件和镜电极电压等参数, 将其质量分辨率提升至 168 576。此外, 初步探究了空间电荷效应对质量分辨率的影响, 重点分析了离子数量及离子价态对分辨性能的作用规律。结合空间电荷效应的模拟仿真结果更接近实际情况, 对评估仪器性能具有重要的指导意义。实际上, 飞行

时间质量分析器中空间电荷效应的作用机理极为复杂,下一步将深入开展仪器结构参数的详细优化、离子光学系统的改进设计等研究工作。

参考文献:

- [1] 潘菲, 杨爽, 屈子裕, 张谛, 王春霞, 甄宏斌, 叶子弘, 戴新华, 方向, 姜海迪, 谢洁, 江游. 基于多级碎裂的纸喷雾原位质谱法测定血浆中他克莫司[J]. 质谱学报, 2025, 46(4): 453-463.
PAN Fei, YANG Shuang, QU Ziyu, ZHANG Di, WANG Chunxia, ZHEN Hongbin, YE Zihong, DAI Xinhua, FANG Xiang, JIANG Haidi, XIE Jie, JIANG You. Determination of tacrolimus in plasma by paper spray *in-situ* mass spectrometry based on multistage fragmentation[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2025, 46(4): 453-463(in Chinese).
- [2] JACKSON G P, BARKETT M A. Forensic mass spectrometry: scientific and legal precedents[J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2023, 34(7): 1 210-1 224.
- [3] TU W, ZHAO J, XUE J, TIAN Y, HONG Y, LI J, LIU N, OUYANG Z, ZHANG H, NING Z, ZHANG L, QIAO Y, SUN S. Gas evolution analysis of sulfide-based all-solid-state Li-ion battery[J]. Nano Letters, 2025, 25(30): 11 723-11 730.
- [4] 宋丽丽, 赵焕娟, 陈宇飞, 郭冬发, 李慧, 徐加泉. 土壤中重金属形态及有机物组分的电化学-质谱分析[J]. 质谱学报, 2024, 45(3): 354-363.
SONG Lili, ZHAO Huanjuan, CHEN Yufei, GUO Dongfa, LI Hui, XU Jiaquan. Analysis of heavy metal speciation and organic compounds in soil using electrochemical mass spectrometry[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2024, 45(3): 354-363(in Chinese).
- [5] 曾羲, 王宇, 陈迎丽, 赵甜甜, 徐振林, 周恒鑫. 基质辅助激光解吸电离-飞行时间质谱法快速筛查食品中 10 种非法壮阳抗疲劳类药物[J]. 分析化学, 2025, 53(3): 441-450.
ZENG Xi, WANG Yu, CHEN Yingli, ZHAO Tiantian, XU Zhenlin, ZHOU Hengxin. Fast screening of 10 kinds of illegal aphrodisiac drugs in foods by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2025, 53(3): 441-450(in Chinese).
- [6] 余玲玲, 李兴, 陈燕丽, 文超, 胡凯锋. 液质联用技术用于复杂混合物体系中小分子化合物的分析[J]. 中国科学: 化学, 2017, 47(12): 1 379-1 391.
YU Lingling, LI Xing, CHEN Yanli, WEN Chao, HU Kaifeng. Analysis of small molecule compounds in complex mixture system by LC-MS[J]. Scientia Sinica Chimica, 2017, 47(12): 1 379-1 391(in Chinese).
- [7] 孙晓珊, 路鑫, 许国旺. 基于高分辨质谱的代谢组学分析技术研究进展[J]. 质谱学报, 2021, 42(5): 787-803.
SUN Xiaoshan, LU Xin, XU Guowang. New advances in analytical methods for high resolution mass spectrometry-based metabolomics[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(5): 787-803(in Chinese).
- [8] STEPHENS W E. A pulsed mass spectrometer with time disaersion[J]. Physical Review, 1946, 69(11/12): 691.
- [9] 周振, 苏永选, 杨芑原, 谢永明, 李福民, 王小如, 黄本立. 提高直线式飞行时间质谱仪分辨率方法的研究[J]. 分析仪器, 1988, 4: 6-9.
ZHOU Zhen, SU Yongxuan, YANG Pengyuan, XIE Yongming, LI Fumin, WANG Xiaoru, HUANG Benli. Study on methods for enhancing mass resolution of linear time-of-flight mass spectrometer[J]. Analytical Instrumentation, 1988, 4: 6-9(in Chinese).
- [10] MAMYRIN B A, KARATAEV V I, SHMIKK D V, ZAGULIN V A. The mass-reflectron, a new nonmagnetic time-of-flight mass spectrometer with high resolution[J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 1973, 37: 45-48.
- [11] VERENCHIKOV A N, MAKAROV V V, VOROBYEV A V, KIRILLOV S N. A perspective of multi-reflecting TOF MS[J]. Mass Spectrometry Review, 2024, 4: 1-31.
- [12] YAN S, REN Y, HUANG Q, HONG Y, CHEN Z G, LI M, HU B, HUANG Z. High-resolution multi-reflection time-of-flight mass spectrometer with atmospheric pressure interface[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2024, 38(11): e9742.
- [13] YAVOR M I, POMOZOV T V, KIRILLOV S N, KHASIN Y I, VERENCHIKOV A N. High performance gridless ion mirrors for multi-reflection time-of-flight and electrostatic trap mass analyzers[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2018, 426: 1-11.
- [14] WILLIS P, JALOSZYNSKI J, ARTAEV V. Improving duty cycle in the folded flight path high-resolution time-of-flight mass spectrometer[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2020, 459: 116 467.
- [15] VERENTCHIKOV A N, MIKHAIL Y, VIATCHESLAV A. Multi reflecting time-of-flight mass spectrometer and a method of use: US: EP04755637.8[P]. 2004-06.
- [16] STEWART H, GRINFELD D, VENCKUS A, PETER-

- SON A, HAGEDORN B, OSTERMANN R, DENISOV E, GARLAND M, WAGNER A, MAKAROV A, HOCK C. A multi-reflection time-of-flight analyzer with a long focus lens[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2024, 505: 117 329-117 336.
- [17] SUDAKOV M, KUMASHIRO S. TOF systems with two-directional isochronous motion[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2011, 645(1): 210-215.
- [18] 石勇, 周晓国, 赵英国, 刘世林, 马兴孝. 飞行时间质谱中的空间电荷效应研究[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(11): 1 269-1 273(in Chinese).
- SHI Yong, ZHOU Xiaoguo, ZHAO Yingguo, LIU Shilin, MA Xingxiao. An investigation on space-charge effect in the time-of-flight mass spectrometry[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(11): 1 269-1 273(in Chinese).
- [19] BOSEL U. Time-of-flight mass spectrometry: introduction to the basics[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2017, 36(1): 86-109.
- [20] FLOWLER R H, NORDHEIM L. Electron emission in intense electric fields[J]. *Proceedings of the Royal Society A*, 1928, 119(781): 173-181.
- [21] BARNES J, HUT P. A hierarchical O (NlogN) force-calculation algorithm[J]. *Nature*, 1986, 324: 446-449.
- [22] GUNZER F, GROTEMEYER J. Chapter two-recent developments in time-of-flight mass spectrometry[J]. *Advances in Imaging and Electron Physics*, 2015, 188: 25-78.
- [23] XU K, QIU J, ZHANG T, ZHU H, ZHANG S, LU X, LI X. Simulation of the double resonant excitation of ions in an asymmetric linear ion trap mass analyzer[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2023, 37(23): e9625.
- [24] 李晓龙, 王伟民, 徐福兴, 丁传凡. 线形离子阱的装配误差仿真计算研究[J]. *质谱学报*, 2025, 46(4): 464-474.
- LI Xiaolong, WANG Weimin, XU Fuxing, DING Chuanfan. Simulation and calculation of assembly error of linear ion trap[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2025, 46(4): 464-474(in Chinese).
- [25] PLASS W R, DICKEL T, CZOK U, GEISSEL H, PETRICK M, REINHEIMER K, SCHEIDENBERGER C, YAVOR M I. Isobar separation by time-of-flight mass spectrometry for low-energy radioactive ion beam facilities[J]. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section. B*, 2008, 266(19/20): 4 560-4 564.
- [26] 陈小霞, 任熠, 黄奇, 向大军, 李长伟, 洪义, 李磊, 黄正旭, 李梅, 徐经纬, 周振. 多次反射飞行时间质谱仪高性能矩形离子阱的研制[J]. *分析化学*, 2025, 53(1): 38-46.
- LI Xiaoxia, REN Yi, HUANG Qi, XIANG Dajun, LI Changwei, HONG Yi, LI Lei, HUANG Zhengxu, LI Mei, XU Jingwei, ZHOU Zhen. Development of a high-performance rectangular ion trap for multi-reflection time-of-flight mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2025, 53(1): 38-46(in Chinese).
- [27] YAVOR M I, SHCHERBAKOV A P, POMOZOV T V, KIRILLOV S N, VOROBEV A N, MAKAROV V V, VERENCHIKOV A N. Axial and radial space-charge effects in radiofrequency gas-filled low-pressure quadrupole ion guides[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2023, 491: 117 097-117 104.
- [28] GRINFELD D, GIANNAKOPOULOS A, MAKAROV A, SKOBLIN M G. Space-charge effects in an electrostatic multireflection ion trap[J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 20(2): 131-142.

(收稿日期: 2025-08-27; 修回日期: 2025-10-24)