

# 高压模块性能对数字离子阱质谱仪性能的影响

范荣荣<sup>1</sup>, 薛兵<sup>1</sup>, 孙露露<sup>2</sup>, 董俊国<sup>1</sup>, 高伟<sup>3</sup>,  
黄正旭<sup>3</sup>, 程平<sup>1</sup>, 周振<sup>3</sup>

(1. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 昆山禾信质谱技术有限公司, 江苏 昆山 215133;  
3. 暨南大学环境安全与污染控制研究所, 广东 广州 510632)

**摘要:** 数字线性离子阱质谱仪的供电高压模块的稳定度、负载变化率等参数对数字离子阱的性能有很大影响。为了研究供电高压模块对仪器性能的影响, 本工作基于正在研制的便携式数字线性离子阱质谱仪, 以 1 mg/L 苯、甲苯、二甲苯、氯苯混合标准气体为检测对象, 研究高压模块性能改进后仪器性能的变化情况。结果表明: 通过增加稳压模块的方法, 使离子阱质谱仪一级质谱的质量稳定性、离子响应, 二级质谱的隔离效率都有较大幅度的提高; 一级质谱中, 离子的质量轴波动减小到之前的一半, 响应值提高了 10% 以上, 二级质谱离子的隔离效率提高了 1.6 倍。

**关键词:** 数字线性离子阱; 数字束缚电压; 质谱性能改进

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2015)02-0097-07

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2014.0060

## Effect of High Voltage Module Performance on Digital Ion Trap Mass Spectrometer

FAN Rong-rong<sup>1</sup>, XUE Bing<sup>1</sup>, SUN Lu-lu<sup>2</sup>, DONG Jun-guo<sup>1</sup>, GAO Wei<sup>3</sup>,  
HUANG Zheng-xu<sup>3</sup>, CHENG Ping<sup>1</sup>, ZHOU Zhen<sup>3</sup>

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;  
2. Kunshan Hexin Mass Spectrometry Co, Ltd., Kunshan 215133, China;  
3. Institute of Environment Safety and Pollution Control, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

**Abstract:** The performances such as stability and voltage regulation of the power supply modules have great influence on properties of the ion trap mass spectrometer. Based on the digital linear ion trap mass spectrometer under development, the performance of the instrument was studied, when the improved high voltage module was applied using benzene, toluene, xylene, chlorobenzene mixture of standard gas as the measurement target. The results show that the mass stability and ion intensity in MS, ion isolation efficiency and ion dissociation efficiency in MS<sup>2</sup> have a great improvement. The mass stability improves 100%, and ion intensity increases 10% for the MS; ion isolation effi-

收稿日期: 2014-03-13; 修回日期: 2014-06-03

基金项目: 国家重大仪器设备开发专项(YQ170067)资助

作者简介: 范荣荣(1989—), 女(汉族), 山东德州人, 硕士研究生, 从事离子阱质谱仪的研发。E-mail: 787280243@qq.com

通信作者: 程平(1974—), 男(汉族), 安徽利辛人, 研究员, 从事质谱仪器研制与应用研究。E-mail: pingcheng@shu.edu.cn

网络出版时间: 2014-12-02; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0060.html>

ciency of the MS<sup>2</sup> increases 1.6 times.

**Key words:** digital leaner ion trap; digital trapping voltage; mass spectrometry performance improvements

随着现场检测对分析仪器需求的增多,分析仪器的便携式和小型化已成为当今的发展趋势<sup>[1]</sup>。在众多的质谱仪中,线性离子阱质量分析器具有灵敏度高、体积小和加工精度要求低等优势,是制造小型化仪器的首选<sup>[2-4]</sup>。数字线性离子阱质谱仪因其新颖的驱动方式,与传统正弦波驱动的线性离子阱质谱仪相比,具有功耗低、检测质量范围广等优点,尤其适用于现场应急以及过程监控等特殊场合<sup>[5]</sup>,弥补了国内在此研究领域的不足。

数字线性离子阱质谱仪小型化和高性能的实现,主要依赖于高精密的电路控制和精确可控的供电系统。在长期的研发过程中发现,数字线性离子阱质谱仪的质量轴有较大的波动,这在高精度分析仪器中是不允许的。驱动线性离子阱的数字束缚高压模块的稳定性能直接影响线性离子阱的分辨率、质量轴稳定性和灵敏度等。

本工作拟对数字线性离子阱质谱仪中数字束缚高压模块的稳定性进行优化,以期提高数字线性离子阱的性能,拓宽其应用领域。

## 1 数字线性离子阱的基本原理

实验中,离子阱质谱仪采用数字矩形波驱动的线性离子阱作为质量分析器。数字线性离子阱与传统正弦波电压扫描方式不同,它利用频率可精确控制的矩形波驱动离子阱,并通过扫描矩形波频率的扫描来实现质量分析。数字线性离子阱的理论在文献中已有详细论述<sup>[6-10]</sup>。采用与马修方程中类似的参数( $a, q$ )来描述离子在数字线性离子阱中的稳定情况。当一个质量为  $m$ , 电荷为  $e$  的离子在纯四极场中运动时,参数( $a, q$ )可表示成如下形式<sup>[8]</sup>:

$$a_z = \frac{8eU}{mr_0^2\Omega^2}, q_z = \frac{4eV}{mr_0^2\Omega^2} \quad (1)$$

式中,  $r_0$  是离子阱的半径,  $U$  是矩形波的直流分量,  $V$  是矩形波的交流分量,  $\Omega$  是矩形波的频率。本实验使用的矩形波占空比为 50%, 且  $U=0$ 。数字线性离子阱中离子的稳定区在  $a_z=0$  处, 通

过计算,  $q_z$  存在一个最大值, 为  $q_0=0.7125$ , 设出射  $q_{ej}=0.61468$ , 计算离子的质荷比:

$$\frac{m}{e} = \frac{V}{q_{ej}r_0^2\pi^2} T^2 \quad (2)$$

式中,  $T$  为数字束缚电压的周期。在幅值不变的情况下, 为了实现对质荷比的线性扫描, 实施如下周期扫描方式<sup>[10]</sup>。假设数字束缚电压的初始周期为  $T_{start}$ , 持续  $N$  个周期后, 增加 1 个固定的步长  $T_{step}$ , 持续  $N$  个周期, 再增加 1 个固定的步长, 以此类推。对于第  $i$  步, 则有:

$$T_i = T_{start} + T_{step} \quad (3)$$

$$t_i = \sum_{j=0}^{i-1} NT_j + NT_i/2 = \left( \frac{T_{start}^2}{2} + T_{start} + \frac{T_{start}}{2} \right) N \quad (4)$$

$T_i$  代表离子被逐出离子阱时所对应的数字束缚电压的周期。整理可得:

$$\frac{m_i}{e} = \frac{V}{q_{ej}r_0^2\pi^2} (T_{start}^2 - T_{start}T_{step} + 2T_{step}t_i/N) \quad (5)$$

由式(5)可知, 当数字束缚电压的幅值  $V$  不变, 质荷比与时间  $t_i$  呈线性关系。实验中,  $V$  设置为 100 V, 共振激发频率为数字束缚电压频率的三分频,  $r_0$  是阱的半径, 为 10 mm,  $T_{start}$  与扫描起始质量有关,  $T_{step}$  是与扫描速度有关的参数,  $N=20$ 。

理论上, 数字线性离子阱对应  $m_i$  的频率  $f_i$  持续  $N$  个周期, 在这个过程中,  $T$  为常数,  $V$  为常数, 故为 0, 出射质量数为  $m_i$  的离子。实际上,  $T$  为常数, 但  $V$  有一定的波动  $\Delta V$ , 代入式(5), 得到出射离子的质量为  $m_i + \frac{m_i}{V} \Delta V$ 。

这使得应在某时刻激发出的离子延迟或者提前出射, 离子的引出时间发生了改变, 从而导致质量轴向左或向右发生漂移。

对于数字线性离子阱, 在对离子进行串级质谱分析过程中, 如果离子引出时间不断变化, 就会导致离子质量轴的波动, 不能准确地隔离所需分析物质的离子。所以, 串级质谱分析时, 质量轴的稳定性越高, 就越能准确地隔离出所需离子, 有助于对物质性质进行更精确地分析。

## 2 改进方案及实验部分

### 2.1 实验装置

自主研发的数字线性离子阱质谱仪整机示意图示于图 1,包括真空系统、真空紫外灯电离源<sup>[11-12]</sup>、PDMS 膜进样系统<sup>[13]</sup>、数字线性离子阱质量分析器、供电及控制系统和数据采集系统等。实验改进部分为数字线性离子阱质量分析器的供电高压模块。

实验中,数字线性离子阱质量分析器的空载状态数字束缚电压幅值为 100 V,扫描速度为 10 000 Th/s,扫描起始质量为 30 Th,终止质量为 300 Th。在扫描过程中加入了共振激发信号,其频率为数字束缚电压频率的 1/3,幅度为 3.5 V。

### 2.2 数字束缚高压模块的改进

数字线性离子阱质谱仪的工作周期包括引入阶段、冷却阶段、扫描阶段和清空阶段。实验中使用稳定的正、负高压模块输出的直流电压,经开关控制、分压耦合等过程后,加在阱上作为数字束缚电压,电压幅值为 100 V,基本工作原理示于图 2a。主控制板控制高频高压板,实现正、负电压模块的交替输出。为简化测试过程,实际测量电压为分压耦合前的 A 处电压。理想的电压输出波形示于图 2b,引入阶段、冷

却阶段和扫描阶段的输出电压幅值均为 100 V,冷却阶段的电压幅值为 0 V。

正、负高压模块的原理示于图 3。高压模块的供电电压为 24 V,输入电压经振荡器、整流器、滤波器被放大到所需的幅值(一般 0~300 V),再通过调节控制端得到离子阱的工作电压。离子阱的工作频率较大,高压模块的输出电压不稳定,在 M 处加入稳压模块进行改进,稳压模块的原理示于图 4。

稳压模块分为恒流模块和反馈模块,恒流模块的输出电流为恒定值,即电流  $I$  为常数 ( $I=I_0+I_1$ )。通过电流分流后,用反馈模块提高输出电压的稳定性。输出端 N 电压比 M 电压小,调节滑动变阻器  $R_6$ ,得到所需电压后,保持  $R_6$  阻值不变。数字线性离子阱工作时,如果 N 处输出高压幅值  $V_0$  增大,导致电流  $I_2$  增大,由欧姆定理知,  $V_1$  将增大,电流  $I_1$  也会增大,由于总电流  $I$  恒定,故  $I_0$  将减小,最终使电压  $V_0$  降低。同理,当输出电压幅值  $V_0$  减小时,  $I_2$  减小,  $V_1$  减小,电流  $I_1$  减小,故  $I_0$  会增大,使电压  $V_0$  升高。通过该反馈方法可有效减小输出端的电压波动,使数字束缚高压稳定在设定值附近。

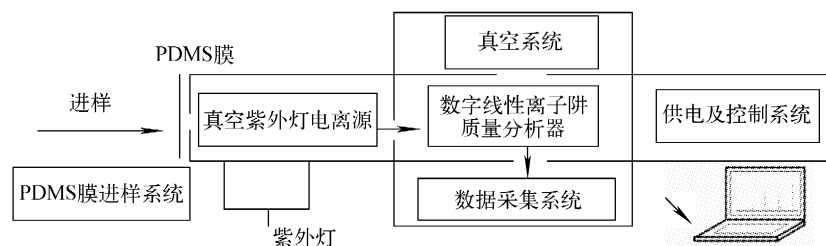


图 1 真空紫外单光子电离源数字线性离子阱质谱仪的结构示意图

Fig. 1 Schematic of vacuum ultraviolet single photon ionization digital linear ion trap mass spectrometry

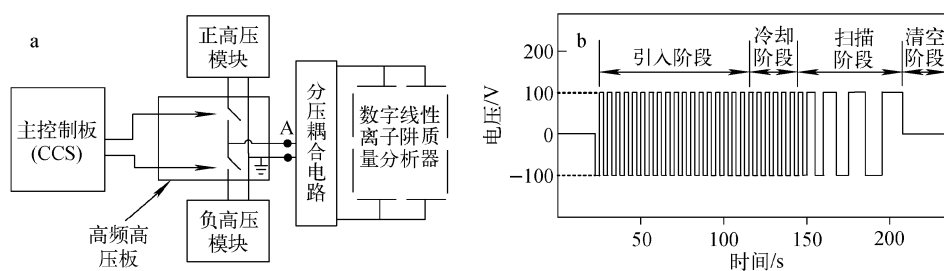


图 2 数字线性离子阱工作原理示意图(a)和理想的数字束缚电压波形图(b)

Fig. 2 The schematic diagram of working principle of digital linear ion trap mass analyzer (a) and deal voltage envelope (b)

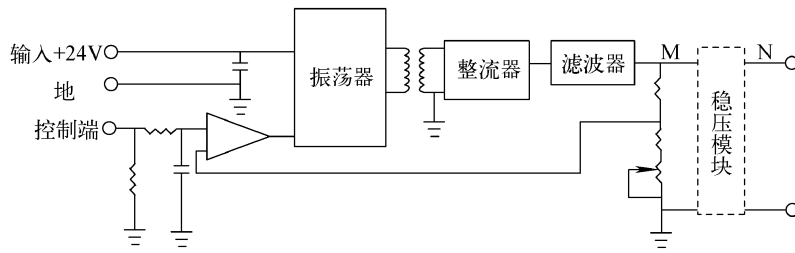


图3 数字束缚高压模块原理示意图

Fig. 3 The schematic of digital trapping high voltage module

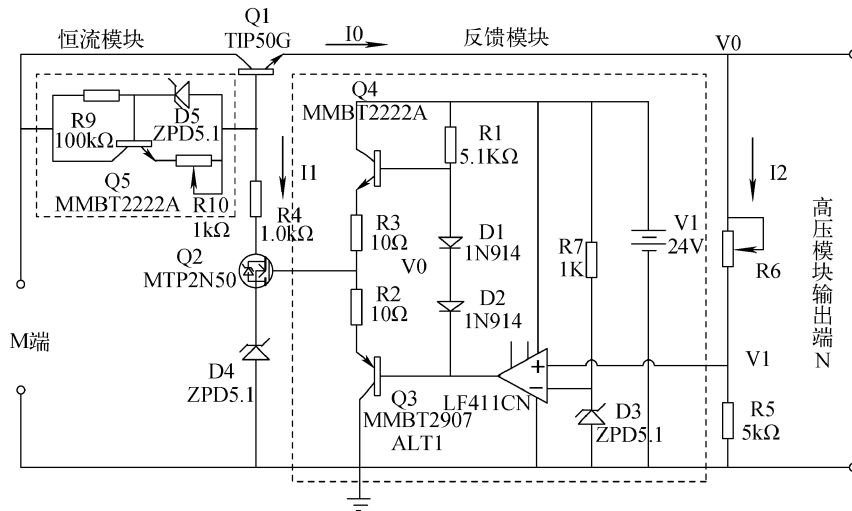


图4 稳压模块原理示意图

Fig. 4 The schematic of voltage control module

在数字线性离子阱正常工作的状态下,使用示波器测试高压模块改进前、后加在离子阱上的电压包络线,得到的测试结果示于图5,其中示波器的型号为 Tektronix DPO 4104B。

由图5可知:改进前,在离子阱工作状态下测得的电压包络线有明显起伏,且毛刺较多,在

引入阶段负电压幅值下降达到 20 V 以上,扫描阶段负电压的幅值增加了 10 V 以上;改进后,引入阶段的电压包络线无明显起伏,扫描阶段波形优于电源改进前的波形,整个工作周期中电压包络线几乎没有起伏,数字束缚高压模块的电压稳定性得到明显提高。

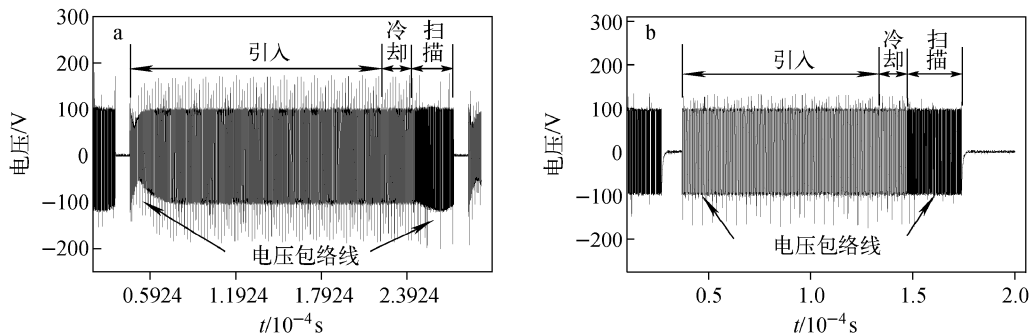


图5 改进前(a)和改进后(b)的电压包络线

Fig. 5 The initial (a) and the improved (b) voltage envelope

### 2.3 高压模块改进对数字线性离子阱性能的影响

在高压模块改进前后,分别进行质量轴的稳定性实验,实验使用由广州普元气体有限公司提供的混合气体,气体流速由气体质量控制流量计(韩国 Intech 公司产品),控制为 50 mL/min。苯、甲苯、二甲苯和一氯代苯的浓度均为 1 mg/L。除了对高压电源进行改进,其

他实验条件均相同。

#### 2.3.1 高压模块改进对一级质谱性能的影响

实验方法是每隔 1 h 进行一次实验,记录 400 张单张谱图累加平均后的数据,连续进行 10 组相同实验。高压模块改进前后均进行相同实验,对两组实验数据分别处理后进行对比。对比性能主要包括 4 种物质的质量轴稳定性、灵敏度和分辨率,具体数据列于表 1。

表 1 改进前后,数字线性离子阱质谱仪性能的对比

Table 1 Performances comparison of digital leaner ion trap mass spectrometry before and after improvement

| 检测分子 | 分子质量  | 改进前(后)     |            |                |
|------|-------|------------|------------|----------------|
|      |       | 质量稳定性*/u   | 半峰宽/u      | 离子响应           |
| 苯    | 78.1  | 0.20(0.04) | 0.43(0.35) | 2 180(2 562)   |
| 甲苯   | 92.1  | 0.23(0.05) | 0.37(0.37) | 6 900(8 295)   |
| 二甲苯  | 106.1 | 0.17(0.04) | 0.43(0.41) | 13 200(15 460) |
| 一氯代苯 | 112.2 | 0.24(0.08) | 0.41(0.40) | 4 435(4 994)   |

注: \* 表示每隔 1 h 进行一组测试,进行 10 h 得到的质量轴波动的检测结果

由表 1 可见:数字束缚高压模块改进前,苯、甲苯、二甲苯以及一氯代苯的质量稳定性均大于 0.17 u,一氯代苯的质量轴波动达到了 0.24 u;改进后,这 4 种物质的质量轴稳定性均小于 0.08 u,其中苯的半峰宽只有 0.04 u,与改进前相比减小了一半以上,数字线性离子阱的质量稳定性有本质的提高。但改进前后各检测成分的半峰宽没有明显提升,可见高压模块的改进对分辨率几乎没有影响。

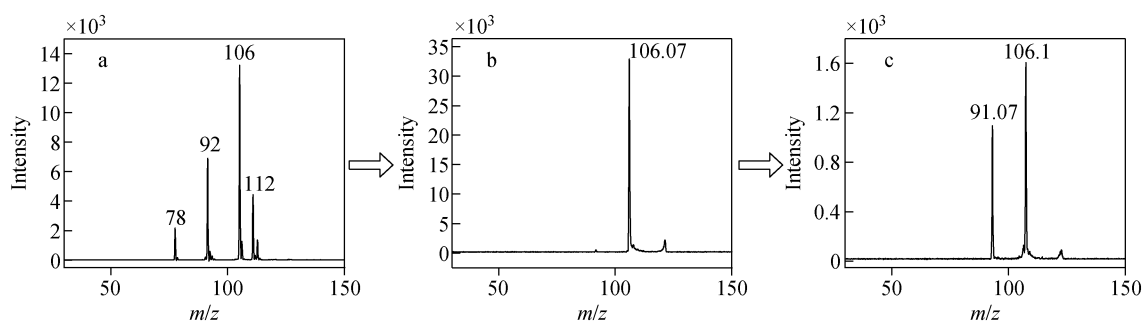
从表 1 还可以看出,高压模块改进后各成分的质谱响应均高于改进前,即仪器的灵敏度有所提高。主要原因有两方面:首先,改进前数字线性离子阱工作的离子引入阶段电压幅值有 20 V 以上的波动,使一部分离子没有被阱捕捉到;其次,改进前扫描阶段数字束缚电压幅值波动大,导致激发时撞在阱上损失的离子较多。

**2.3.2 高压模块改进对数字线性离子阱-串联质谱的影响** 离子阱可以实现时间序列上的串联,即将被分析物电离成一种或多种离子后,选择其中的某一种作为母离子,在合适的激发电压下将母离子打碎,产生子离子,根

据这些特征子离子对化合物进行结构分析。在数字束缚高压电源改进前后对数字线性离子阱的串联质谱功能进行了测试。实验选择二甲苯作为母离子进行串联测试( $MS^2$ )。首先对二甲苯母离子进行隔离,然后对其进行碰撞诱导解离。高压模块改进前后的串联实验结果分别示于图 6、图 7。

由图 6 可知,高压模块改进前,在二甲苯选择的过程中除了二甲苯的离子峰外,在  $m/z$  120 附近还有一个较小的离子峰,隔离效果并不理想;在二级质谱时进行串联参数优化,但仍有一部分母离子未能解离。而图 7 中,改进后离子的隔离效果明显提升,且不存在母离子不能被完全打碎的情况。

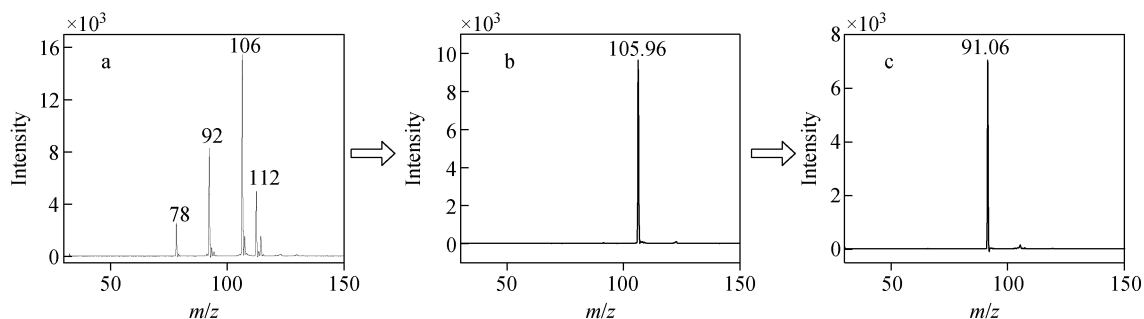
数字束缚高压模块改进前,在母离子碰撞诱导解离过程中,子离子响应达到最高时所需的母离子碰撞诱导解离能量为 1.6 eV,整个过程中离子隔离效率为 23.81%;改进后母离子碰撞诱导解离能量仅为 0.4 eV,整个过程中离子隔离率达到 62.48%,与电源改进前相比,隔离效率提高到了 2 倍以上,结果列于表 2。此外,改进后, $MS^2$  响应也得到了明显提高。



注: a. 混合气体全谱图; b. 二甲苯选择; c. 二级质谱图

图 6 改进前,二甲苯的串联质谱

Fig. 6 Tandem mass spectra of xylene ion before high voltage module improvement



注: a. 混合气体全谱图; b. 二甲苯选择; c. 二级质谱图

图 7 改进后,二甲苯的串联质谱

Fig. 7 Tandem mass spectra of xylene ion after high voltage module improvement

表 2 数字束缚高压模块改进前后,二甲苯离子的二级质谱检测结果

Table 2 MS<sup>2</sup> results of xylene ion before and after high voltage module improvement

| 化合物           | 改进前后    | 一级质谱响应 | 隔离响应  | MS <sup>2</sup> 响应 | 离子隔离效率/% |
|---------------|---------|--------|-------|--------------------|----------|
| 二甲苯 $m/z$ 106 | 电源改进前实验 | 13 200 | 3 143 | 1 112              | 23.81    |
|               | 电源改进后实验 | 15 460 | 9 660 | 7 040              | 62.48    |

注: 离子隔离效率=隔离响应/一级质谱响应

### 3 结论

本工作基于正在研制的便携式数字线性离子阱质谱仪,以 1 mg/L 苯、甲苯、二甲苯、氯苯混合标准气体为检测对象,研究了高压模块性能改进后仪器性能的变化。结果表明,数字束缚高压模块改进方案显著提高了数字线性离子阱质谱仪的性能:一方面,较大幅度地减小了质量轴的波动,提高了质量稳定性;另一方面,将离子阱串联中的离子隔离效率提高了 2 倍以上,这为离子阱研制后期进行多级串联开发提供了条件。

### 参考文献:

- [1] 张新荣. 质谱离子源的现状与发展[J]. 现代科学仪器, 2013, (4): 5-10.  
ZHANG Xinrong. Recent development of ionization source for mass spectrometry[J]. Modern Scientific Instruments, 2013, (4): 5-10 (in Chinese).
- [2] 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.
- [3] HAGER J W. A new linear ion trap mass spec-

- trometer[J]. *Rapid Common Mass Spectrom*, 2002, 16(6): 512-526.
- [4] DOUGLAS D J, FRANK A J, MAO D. Linear ion traps in mass spectrometry[J]. *Mass Spectrom Rev*, 2005, 24(1): 1-29.
- [5] 江游,方向,穰瑜,等. 四极离子阱数字式共振激发控制技术的研发与应用[J]. *分析化学*, 2008, 5(36):715-718.
- JIANG You, FANG Xiang, RANG Yu, et al. Development and application of digital control technology of resonant excitation for quadrupole ion trap[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2008, 05(36): 715-718(in Chinese).
- [6] 李晓旭,刘立鹏,马乔,等. 便携式气相色谱-质谱联用仪的研制及应用[J]. *分析化学*, 2011, 10(36):1 476-1 481.
- LI Xiaoxu, LIU Lipeng, MA Qiao, et al. Development and application of portable gas chromatograph-mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 10(36): 1 476-1 481(in Chinese).
- [7] 李晓旭,蒋公羽,丁力,等. 数字矩形离子阱质谱仪的设计及性能[J]. *分析化学*, 2009, 37(9): 1 397-1 402.
- LI Xiaoxu, JIANG Gongyu, DING Li, et al. Design and performance of digital rectilinear ion trap mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(9): 1 397-1 402 (in Chinese).
- [8] 丁力,熊代州三夫. 离子在矩形波四级场中的运动与四级场离子阱质谱仪的数字化操作[J]. *真空科学与技术*, 2001, 21(3):176-181.
- DING L, KUMASHIROS. Ion motion in the rectangular wave quadrupole field and digital operation mode of a quadrupole ion trap mass spectrometer[J]. *Vacuum Science and Technology*, 2001, 21(3): 176-181.
- [9] 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.
- [10] DING L, SUDAKOV M, BRANCIA F L, et al. A digital ion trap mass spectrometry coupled with atmospheric pressure ion sources[J]. *Mass Spectrometry*, 2004, 39(5): 471-484.
- [11] GAO W, TAN G, HONG Y, et al. Development of portable single photon ionization time-of-flight mass spectrometer combined with membrane inlet[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 334: 8-12.
- [12] 洪义,高伟,谭国斌,等. VOCs 在线检测质谱仪单光子电离源的研制[J]. *自动化与仪表*, 2012, 27(6):1-3.
- HONG Yi, GAO Wei, TAN Guobin, et al. Research on single photon ionization source of mass spectrometer for on-line detection of VOCs[J]. *Automation and Instrumentation*, 2012, 27(6): 1-3(in Chinese).
- [13] 谭国斌,高伟,黄正旭,等. 真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪的研制[J]. *分析化学*, 2011, 39(10):1 470-1 475.
- TAN Guobin, GAO Wei, HUANG Zhengxu, et al. Vacuum ultraviolet single photo ionization time-of flight mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(10): 1 470-1 475(in Chinese).