

# 基于离子阱原理的 空间小型质谱仪理论模拟研究

马雪佳, 谭超, 杨先卫, 鲁广铎, 罗志会, 许云丽,  
潘礼庆, 郑胜, 赵华

(三峡大学磁电子与纳磁探测研究所, 湖北宜昌 443002)

**摘要:** 当前空间探测活动日益频繁, 其中对空间有机分子的探测是空间探测的一项重要任务。由于太空中特殊的工作条件, 一般商品质谱仪的体积、功耗和分析能力等都不能满足要求, 因此需要研发小体积、低功耗、高稳定性的质谱仪。本研究基于离子阱原理, 提出了由多个环形电极构成的新型平方离子阱, 这种多环高压结构能有效减小离子阱的体积, 从而实现质谱仪器的小型化。通过采用成比例的直流电压分时段供电, 成功扩展了该质谱仪的离子检测范围。经仿真计算, 拟合出了离子振荡频率与其质量数的关系。该质谱仪对质量数在 1~2 000 u 范围内的分子, 质量分辨大于 1 400, 能够满足空间大分子质量分辨的基本要求。

**关键词:** 质谱仪; 环形电极; 离子阱; 振荡周期

**中图分类号:** O657. 63; TM93      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1004-2997(2015)02-0162-06

**doi:** 10. 7538/zpxb. youxian. 2015. 0008

## Theoretical Simulation of Spatial Miniature Mass Spectrometer Based on Ion Trap Principle

MA Xue-jia, TAN Chao, YANG Xian-wei, LU Guang-duo,

LUO Zhi-hui, XU Yun-li, PAN Li-qing, ZHENG Sheng, ZHAO Hua

(Research Institute for Magneto-electronics, China Three Gorges University, Yichang 443002, China)

**Abstract:** Current space exploration activities have become increasingly frequent, particularly organic molecules in space exploration is an important task. Due to the special working conditions in space, the general merchandise mass spectrometer can't meet the requirements such as volume, power consumption and analysis ability. So this need to research and development a mass spectrometer with compact size, low power consumption and high stability. In this study, a new type square ion trap formed multiple circular electrode was put forward base on the principle of ion trap. Such polycyclic pressure structure can effectively reduce the volume of the ion trap, so as to realize the miniaturization.

**收稿日期:** 2014-06-20; **修回日期:** 2014-09-09

**基金项目:** 宜昌市科学技术与开发项目(A2012-302-26, A13-302a-01)资助

**作者简介:** 马雪佳(1987—), 男(汉族), 河北保定人, 硕士研究生, 从事仪器仪表与智能检测研究。E-mail: xjma1987@163.com

**通信作者:** 谭超(1982—), 男(汉族), 湖北人, 博士, 从事微弱信号检测研究。E-mail: ctgut@ctgu.edu.cn

**网络出版时间:** 2015-01-30; **网络出版地址:** <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2015.0008.html>

zation of mass spectrometer instrument. Power supply by using DC voltage of the composition ratio sub-period, the detection of mass spectrometer was expanded successfully. Through the simulation calculation, the relationship of ion oscillation frequency and its mass number was fitted. The mass resolution of the mass spectrometer is greater than 1 400 for the mass number from 1 to 2 000 u, which can meet the basic requirement of high molecular mass resolution.

**Key words:** mass spectrometer; annular electrode; ion trap; oscillation frequency

质谱仪是一类将物质粒子电离成离子,按质荷比( $m/z$ )进行分离,并通过检测其强度来作定性定量分析的仪器,自问世以来,因其能提供大量被分析样品的组成和结构信息而得到广泛应用。国际公认的许多质量分析标准都必须要有质谱测量数据,质谱仪作为许多行业的必备仪器,在生命科学、环境资源、新型材料、质量监测、食品安全、公共安全以及航天和军事技术等诸多领域发挥着越来越重要的作用<sup>[1-2]</sup>。

在航天飞机、太空站以及其他太空探测器上配备质谱仪已经势在必行,但恶劣复杂的环境对这些飞行器上搭载的设备体积、重量、功耗和可靠性都提出了苛刻的要求。目前,常规的商品质谱仪器具有体积大、重量大、能耗高、对样品的处理分析复杂等缺点,难以在现场分析中得到应用,更难以在空间探测领域中发挥应有的作用。同时,在公共场合对不明危险品的实时检测、野外快速检测、密闭环境监测、人民健康和食品安全的现场诊断和检测等方面对小型便携式质谱仪也有非常大的需求<sup>[3-4]</sup>。因此,不论是在空间探测领域还是在民用领域,小型便携式质谱仪的开发都具有重要的意义。

本研究针对空间探测的需求,提出了一种基于直流电压平方离子阱的空间小型质谱仪结构,并通过有限元软件仿真计算,使离子能够在阱中形成稳定来回振荡的电压分布。根据计算结果,拟合离子在离子阱中振荡频率与离子荷质比的对应关系,通过检测电路系统来检测离子振荡的频率,并由此得知离子的荷质比,进而推断该未知离子的种类。

## 1 质谱仪工作原理及方案设计

### 1.1 工作原理

根据不同的分类方法,可以将质谱仪分成

多种类型,但其基本的组成结构是一样的。一个完整的质谱仪通常包括进样系统、离子源、离子传输系统、质量分析器、检测系统和真空系统<sup>[5]</sup>,其基本结构示于图1。

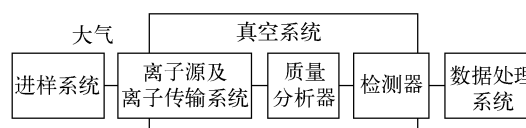


图1 质谱仪的基本结构

Fig. 1 The structure of mass spectrometer

质量分析器是质谱仪的核心部分,本研究采用平方离子势阱和离子聚焦技术设计离子质谱传感器,结合电子学单元实现离子电荷、质量、荷质比的信号放大、采集存储和传输<sup>[6-7]</sup>。离子以一定的频率在离子阱中振荡,所有的运动特性都只与它的运动频率有关,因此通过电子学的方法控制离子的运动频率,就可以任意地对离子进行选择、存储、激发和抛出<sup>[8-9]</sup>。

### 1.2 方案设计

静电场的离子囚禁动力学是只需要一个或多个直流电压就可以获得较高分辨率的离子囚禁方法,该方法能使离子阱结构简单<sup>[10]</sup>。在静电离子阱中,离子引入和囚禁在一对称的圆柱体内,示于图2。当离子进入时,静电离子阱的首端电极连接到一定的反极性直流电压上,此

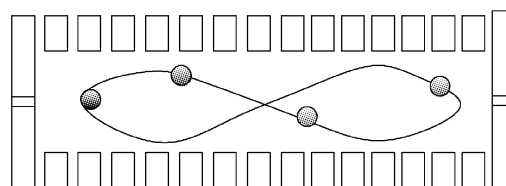
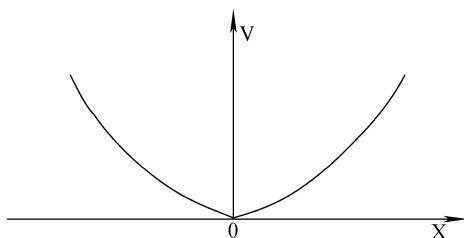


图2 离子势阱振荡示意图

Fig. 2 Schematic diagram of ion trap shake

时离子受电场作用,加速通过;在末端电极上一一直施加同极性直流电压,在离子到达末端电极后,受电场排斥返回首电极;此时首电极改变成同极性电压,这样以一定动能运动的离子就会在两组端电极中振荡,通过调节各个部件的电压,可以实现整体模式的运动,运动时间的长短与本底气压有关。当气压在  $10^{-8}$  Pa 时,存储时间可达秒以上量级。由于不同质荷比的离子有不同的振荡频率,电荷探测器可以记录离子的运动轨迹,通过傅里叶变换得到离子的运动频率。其中,检测系统由法拉第杯、小信号放大器和数据采集卡构成<sup>[11-12]</sup>。

本研究利用多个同心环形电极和左右两个电极板在内部空间形成的复杂电场,构成了束缚离子振荡的离子阱。腔室环形电极上的电压分布示于图 3。环形电极上电压大小与位置坐标成平方关系,离子从腔室的左边进入,在电场作用下先加速,再减速到零,返回。经仿真计算发现,即使离子经多次振荡运动也不会从阱中逃离,能够在阱中形成稳定的振荡运动。



注:0点为质谱仪腔室轴线上的中点

图 3 电压分布曲线示意图

Fig. 3 Schematic diagram of voltage distribution curve

空间环境真空度越低,离子的平均自由程越大,离子在腔室中振荡持续的时间越长。考虑到超高真空的难以实现,而微弱电流信号检测只需要离子在腔室中保持振荡 1 ms 就能检测到该电流强度,所以真空腔室的真空度达到  $10^{-4}$  Pa 就能够满足检测要求。例如,氦气分子在  $1.0 \times 10^{-4}$  Pa 真空中的平均自由程为:

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2}\pi d^2 p} = (1.38 \times 10^{-23} \times 273) / (1.41 \times$$

$$3.14 \times 3.4^2 \times 10^{20} \times 1.01 \times 10^{-4}) = 73.6 \text{ m}$$

对于 10 cm 的振荡腔室,此距离完全能够使离子在腔室中的振荡时间超过 1 ms。

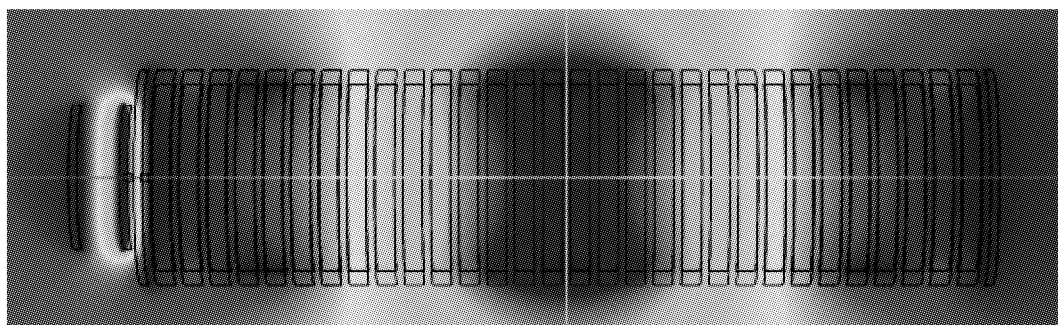
采用多组高电压构成离子阱能够使离子阱体积变小,从而使质谱仪腔室小型化;采用直流供电,相对于其他交流供电的质谱仪功耗要小,且平方势阱可以较大程度地消除位置、能量的测量误差。

## 2 仿真计算结果与分析

### 2.1 电场分布及离子运动轨迹的仿真计算

为了更加符合离子进入腔室的实际运动情况,在建立仿真模型时加入了离子引入部分,使离子处于游离状态时从腔室外部引入腔室。通过有限元软件进行大量仿真计算,验证能够使离子在此离子阱中稳定振荡的电压分布规律。该电压分布在空间所形成的电场分布剖面图示于图 4。

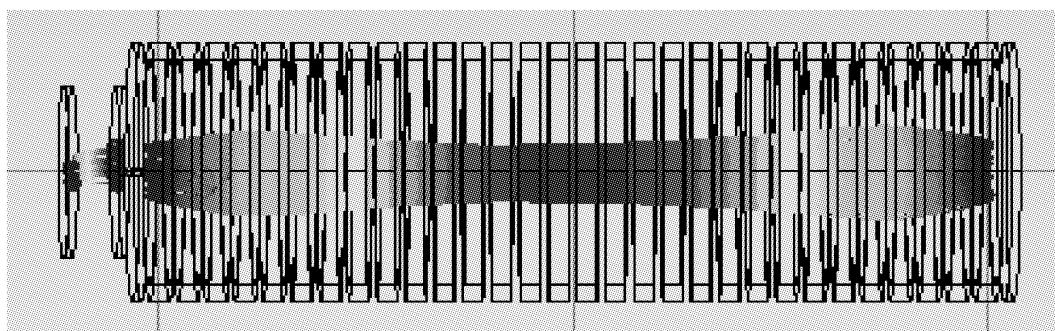
为了解不同运动方向的离子进入腔室对形成运动轨迹的影响,设置了 100 个以半球形式释放的离子,仿真计算得到的离子运动轨迹示于图 5。



注:中间为低电势区,两边为高电势区

图 4 腔室内外电场分布剖面图

Fig. 4 Chamber sectional view of an external electric field distribution



注:中间离子速度最大,两边离子速度最低

图5 离子运动轨迹图

Fig. 5 The diagram of ion trajectory

## 2.2 结果分析

由以上仿真结果可知,离子进入腔室内能够形成稳定的振荡,这与离子进入腔室的方向没有关系,且多种不同的离子进入腔室后,各自的振荡频率互不影响。进入腔室的离子接近100%形成稳定的振荡,离子阱效率较高。经仿真计算发现,成比例的改变环形电极上所加的电压,离子能够稳定振荡,即离子振荡只与电压分布有关,但不同的电压等级所对应的某一质量数的离子振荡频率不同,这会影响检测电路对不同离子的分辨率。

因此,为了扩展质谱仪检测离子的范围,实验设计了3组电压(低压组、中压组、高压组)分时段施加,每一组作用电压对应一组能够实现电路检测分辨及FFT运算的质量数离子。低压组(最高电压100 V)最大的探测范围为1~100 u,对应的离子振荡频率为25~260 kHz;中压组(最高电压1500 V)最大的探测范围为26~1000 u,对应的离子振荡频率为51~196 kHz;高压组(最高电压4000 V)最大的探测范围为75~2000 u,对应的离子振荡频率为36~196 kHz;从而可以实现质量数1~2000 u范围内的离子检测。每组电压作用10 s切换下一组电压,3组电压循环检测,电压的切换通过单片机控制。

粒子运动的  $m-f$  分布曲线(最大探测范围)示于图6。

由曲线图可得出经验公式:

$$f = \frac{k_1}{\sqrt{m}} \quad (1)$$

其中,  $m$  为质量数,  $f$  为振荡频率,  $k_1$  为比例系数。

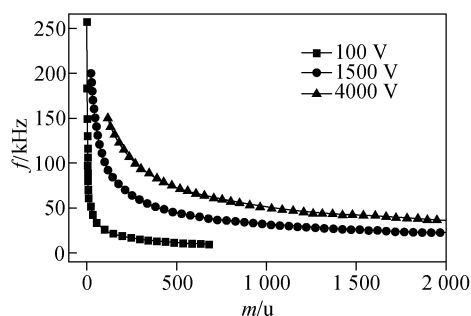


图6 不同腔室电压下,离子振荡频率与离子质量之间的关系

Fig. 6 The relationship of the ion oscillation frequency with the ion mass under different chambers voltage

为了研究某个质量数的离子在腔室中振荡频率与电压大小的关系,通过成比例的改变环形电极电压的大小,可计算多组电压下该离子的振荡频率,其结果示于图7。由图7可知,离子振荡频率随电压的增加而增加,且频率增加

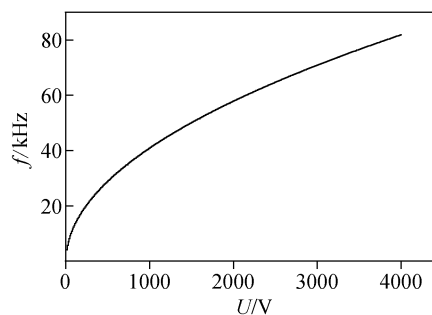


图7 离子振荡频率与电压的关系

Fig. 7 The relationship of ion oscillation frequency and voltage

幅度逐渐变小。计算得到离子振荡频率与电压的关系式为:

$$f = k_2 \sqrt{U_{\max}} \quad (2)$$

其中,  $k_2$  为比例系数,  $U_{\max}$  为各组电压的最大电压值。

### 2.3 三个变量的扰动影响

考虑到环形电极上电压的波动、离子初速度的不同、离子质量数的变化对离子振荡频率的影响,分别对这3种影响因素进行高压组仿真研究。对于质量数为1 001 u的离子而言,仿真结果表明:当电压升高1%,离子振荡频率由51 687.5 Hz增加到51 718.75 Hz;当离子初速度提高40%,离子振荡频率由51 687.5 Hz增加到51 706.25 Hz;当离子质量数由1 000 u增加至1 001 u时,离子振荡频率由51 812.5 Hz降低至51 687.5 Hz。

### 2.4 质谱仪质量分辨率的问题

对于质谱仪的分辨率,做了大量的模拟计算与分析工作。例如,对于  $m=400$  u的粒子,当  $U_{\max}=4\ 000$  V,电压无波动时,测得的粒子运动频率  $f=81\ 922$  Hz;当环形电极电压上下波动千分之一时,  $f$  的变化范围是81 881~81 963 Hz。对于  $m=401$  u粒子,当  $U_{\max}=4\ 000$  V,电压无波动时,测得的粒子运动频率  $f=81\ 820$  Hz,当电压波动千分之一时,  $f$  的变化范围是81 779~81 861 Hz。由此可知,当环形电极电压波动千分之一时,质谱仪的分辨率可保证大于400。再根据此法对每组电压下的质谱仪分辨率进行分析计算得到:低压组质量分辨率为1 400,中压组质量分辨率为1 900,高压组质量分辨率为1 880。可见,该质谱仪在1~2 000 u范围内,质量分辨率高于1 400,能够满足空间大分子质量分辨的基本要求。

## 3 结论

本研究提出了一种由多个环形电极构成的平方离子阱作为质量分析器的空间小型质谱仪结构。该种结构所形成的离子阱能有效地束缚离子在阱中做稳定的振荡运动。经仿真计算,拟合出了离子振荡频率与离子质量数的关系,且该质谱仪对大分子(1~2 000 u)的质量分辨率大于1 400,能够满足大分子的检测与分辨的基本要求。

对于环形电极的供电,采用3组成比例的直流电压分时段供电,从而实现扩大离子检测范围的目的。离子的检测是通过在环形电极右边引入扰动电压,将离子引出腔室,并在法拉第杯中收集电荷,检测该电流的大小和频率,根据频率与离子质量数的关系,得到进入腔室分子的组成。

本研究提出的新型平方离子阱能够完全将离子束缚在阱中,且这种多环高压结构能够使离子阱体积减小,从而使质谱仪体积减小,实现质谱仪的小型化;该种离子振荡方式使质谱仪具有很高的分辨率,离子的检测范围较大(1~2 000 u);该质谱仪采用的是直流供电,功耗小。该质谱分析器再加上分子离子室,即可构成一套完整的小型质谱仪。

### 参考文献:

- [1] 汪正范,潘甦民,廖庆玲. 芯片质谱是工业的明天还是仅是开启新市场的一把钥匙[J]. 现代仪器,2006,(4):77-78.  
WANG Zhengfan, PAN Sunmin, LIAO Qingling. Mass spectrometry is the chip industry's future is still only one key to open new markets [J]. Modern Instruments, 2006, (4): 77-78(in Chinese).
- [2] 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 sources for mass spectrometry[J]. Modern Scientific Instruments, 2013, (4): 5-10(in Chinese).
- [3] 黄泽建,江游,熊行创,等. 基于叠型场线性离子阱的便携式质谱仪研制与应用[J]. 质谱学报,2011,32(2):104-107.  
HUANG Zejian, JIANG You, XIONG Xingchuang, et al. Design and test of portable mass spectrometer based on step like electrode linear ion trap[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(2): 104-107(in Chinese).
- [4] 陈焕文,李明,金钦汉. 质谱仪器及其发展[J]. 大学化学,2004,19(6):9-15.  
CHEN Huanwen, LI Ming, JIN Qinhan. Mass spectrometer and its development[J]. University Chemistry, 2004, 19(6): 9-15(in Chinese).
- [5] 李燕,梁汉东,韦妙,等. 离子阱质谱计的研究现

- 状及其进展[J]. 质谱学报, 2006, 27(11): 249-256.
- LI Yan, LIANG Handong, WEI Miao, et al. Introduction to ion trap mass spectrometer[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2006, 27(11): 249-256(in Chinese).
- [6] 范茜, 金伟, 金钦汉. ESI 离子阱质谱仪真空系统设计[J]. 真空, 2009, 46(3): 73-76.
- FAN Qian, JIN Wei, JIN Qinhan. Design of vacuum system for ESI Ion trap mass spectrometer[J]. Vacuum, 2009, 46(3): 73-76 (in Chinese).
- [7] 李明, 费强, 陈焕文, 等. 离子阱质谱仪小型化的最新研究进展[J]. 仪器仪表学报, 2007, 28(6): 1 147-1 152.
- LI Ming, FEI Qiang, CHEN Huanwen, et al. New progresses in the development of miniature ion trap mass spectrometers[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2007, 28(6): 1 147-1 152(in Chinese).
- [8] 李明, 马家辰, 李红梅, 等. 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. Progress on electrostatic orbitrap mass spectrometer[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2013, 34(3): 185-192(in Chinese).
- [9] 谭国斌, 高伟, 洪义, 等. 高灵敏度膜进样 VOCs 在线检测质谱仪的研制[J]. 现代科学仪器, 2011, (5): 59-62.
- TAN Guobin, GAO Wei, HONG Yi. Development of high sensitivity membrane introduction mass spectrometer for on-line detecting VOCs[J]. Modern Scientific Instruments, 2011, (5): 59-62(in Chinese).
- [10] 高伟, 谭国斌, 洪义, 等. 在线质谱仪检测植物排放的挥发性有机物[J]. 分析化学, 2013, 41(2): 258-262.
- GAO Wei, TAN Guobin, HONG Yi, et al. Line mass spectrometer to detect volatile organic plant emissions[J]. Analytical Chemistry, 2013, 41(2): 258-262(in Chinese).
- [11] CRUZ D, CHANG J P, FICO M E, et al. Analysis of micrometer-sized cylindrical ion trap arrays[J]. Rev Sci Instrum, 2007, 78: 1-9.
- [12] 张荣标, 胡海燕, 冯友兵. 基于小波熵的微弱信号检测方法研究[J]. 仪器仪表学报, 2007, 28(11): 2 078-2 083.
- ZHANG Rongbiao, HU Haiyan, FENG Youbing. Study on weak signal detection method based on wavelet entropy[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2007, 28(11): 2 078-2 083(in Chinese).