

基于电喷雾电离源质谱仪系统的 八电极线性离子阱性能研究

姚如娇, 庞骏德, 景加荣, 陈元, 朱勇勇, 蒋公羽, 肖育

(上海卫星装备研究所, 上海 200240)

摘要:八电极线性离子阱在前期的理论模拟研究中取得了较好的质量分析性能,为验证理论模拟结果,选择其中最优的结构参数,设计、加工并组装了八电极线性离子阱实物,以此为基础搭建电喷雾电离源质谱测试系统。在传统射频电压施加模式下,测试八电极线性离子阱的分析性能。当扫描速度为765 u/s时,八电极线性离子阱获得离子峰的半峰宽可达0.3 u,对应利血平(m/z 609)的质量分辨率为2 030。当分析浓度为10 mg/m³的利血平样品时,对应的质谱峰信噪比可达45.8。本文进一步研究了扫描速度对质量分辨率和灵敏度的影响,实现了离子碰撞诱导解离,分析了不同浓度的25羟基维生素D2标准样品,线性动态范围可达4个数量级。结果表明,八电极线性离子阱具有良好的分析性能,可为结构简化线性离子阱的研究提供全新思路,推动小型化离子阱质谱仪的研究进展。

关键词:八电极线性离子阱;质谱仪;质量分辨;灵敏度;碰撞诱导解离(CID)

中图分类号:O657.63

文献标志码:A

文章编号:1004-2997(2022)03-0347-10

doi:10.7538/zpxb.2021.0105

Design and Performance Investigation of Octa-electrode Linear Ion Trap Based on an Electrospray Ionization Mass Spectrometer

YAO Ru-jiao, PANG Jun-de, JING Jia-rong, CHEN Yuan,

ZHU Yong-yong, JIANG Gong-yu, XIAO Yu

(Institute of Spacecraft Equipment, Shanghai 200240, China)

Abstract: The octa-electrode linear ion trap (OeLIT) had achieved great analytical performance in our previous theoretical simulation studies. In order to verify the accuracy of the simulation results and to test its actual mass analysis capacity in mass spectrometer, OeLIT was designed, fabricated and assembled using the optimal structure parameters achieved by the previous simulation. It was mainly composed by eight identical columnar electrodes with bevel shaped and two planar electrodes, which were fabricated from stainless steel. The external dimension of OeLIT was 62 mm×36 mm×44 mm and its internal volume was about 3.5 cm³. Unlike the majority of simplified ion traps with “stretched” structures, the OeLIT had a completely centrosymmetric structure, which was much simpler and had larger mechanical tolerances. The whole OeLIT could be

assembled by hands and its total mechanical error was measured less than 10 μm . Based on the structure of OeLIT, a mass spectrometer was developed with three-stage vacuum, and the OeLIT was placed in the third chamber with the optimized pressure of 0.002 Pa. Besides, the instrument also included an electrospray ionization source, an ion guide, an ion detector, and electronics. Here, the two electrodes on the same side were defined as a group, so there were four groups of electrodes in the OeLIT. The width between the two electrodes in one group was 0.8 mm for ion ejection, which replaced the electrode-slit design of traditional linear ion traps and was beneficial to the mass resolution. The traditional radio frequency (RF) voltage application mode was used that two balanced RF signals with 180° phase shift were applied to alternate groups of electrodes, and the performance of OeLIT was experimentally characterized with the reserpine solution. When the scan rate was 756 u/s, mass peak with FWHM of 0.3 u was achieved for ions with m/z 609, which corresponded to a mass resolution of 2 030. The signal to noise ratio was up to 45.8 when analyzing the reserpine solution with a concentration of 10 mg/m³. The influence of scan rate on mass resolution and sensitivity was explored in detail. Two-stage tandem mass spectrometry was successfully performed in OeLIT, and the collision-induced dissociation efficiency was 36% without buffer gas. The 25 hydroxyvitamin D2 standard samples at different concentrations were quantitatively analyzed, and the linear dynamic range was 4 orders of magnitude. The experimental results show that OeLIT has good analytical performance, which confirms to the simulation results. It can provide a brand new idea for the research of ion traps with simplified structure, which will promote the development of miniaturized ion trap mass spectrometers.

Key words: octa-electrode linear ion trap (OeLIT); mass spectrometer; mass resolution; sensitivity; collision induced dissociation (CID)

小型化质谱仪是当前质谱仪研究的一个重要分支^[1-3],其兼具了良好的质量分析性能和轻小型的特点,在原位分析和在线实时监测等领域具有独特的优势。离子阱质量分析器具有较高的灵敏度和良好的质量分辨率,同时还具备离子存储和串联质谱分析的功能,在质谱小型化过程中扮演着重要的角色^[4-6]。三维(3D)离子阱从离子进样至最终谱图出现的时间很短,分析效率高^[7]。然而,其内部离子云被囚禁于中心点,易受空间电荷效应的影响,因此对外部离子的存储效率很低(通常只有1%~10%)^[8],限制了质量分析的动态范围。线性离子阱(linear ion trap, LIT)是一种二维离子阱,其内部的离子云沿轴向向中心线呈长条状排列,显著提高了离子存储量和存储效率,得到了广泛的关注^[9]。

传统的线性离子阱一般由2组柱状电极围

成中心质量分析区域,通常是上下电极为一组,左右电极为另一组,在2组电极上施加幅值相同、相位相反的射频信号,形成束缚离子的四极场^[10]。由于电极数量的固定,射频电压RF的施加方式较为单一。近年来,新型多电极线性离子阱的研究逐渐兴起。Jiang等^[11]报道了由2对矩形印刷电路板(PCB)和1对平面端盖电极组成的印刷电路板离子阱(printed circuit board ion trap, PCBIT),其中,PCB板上绘制多个导电条,通过改变导电条上的分压比可优化修正离子阱内部电场,改善质量分辨率等重要性能指标,其作用类似于采用多个电极,通过对多个电极上电压值的精确调节,修正过度简化的平面电极造成的四极场畸变。当扫描速度为199 Th/s时,PCBIT分析利血平离子(m/z 609)获得的半峰宽(full width at half maximum, FWHM)可达0.41。Li等^[12]在此基础上进一步增加了导

电条的数量,提出了阵列离子阱质量分析器(ion trap array, ITA),通过在导电条上施加特定的射频电压形成多路分析通道,极大地提高了离子分析通量。Wu 等^[13]提出一种新型线离子阱(linear wire ion trap, LWIT),仅由 2 个钻孔塑料板固定多根金属细线组成,加工和装配精度低,极大地减轻了质量,采用多根金属丝结构取代传统电极开槽的情况,可避免离子出射过程中受槽口射频电压缺失的影响。

本研究团队在之前的报道^[14]中提出了由 8 个相同的柱状电极围成中心质量分析区域的新型八电极线性离子阱(octa-electrode linear ion trap, OeLIT),以斜边电极为例,配合特定的不平衡射频 RF 电压施加方式, m/z 610 离子的质量分辨率最高可达 3 660,离子单向出射效率最高达到 91%。在后续的研究中,进一步模拟了 3 种电极结构发生偏移的情况,在不改变结构的基础上,仅通过优化射频电压参数就可实现性能自修复,分析性能与最优结构参数时的结果相当。理论研究表明,OeLIT 对自身电极加工和装配精度的要求较低,可应用于多振动等恶劣工作场景,为复杂环境的现场应急检测提供了新思路^[15]。

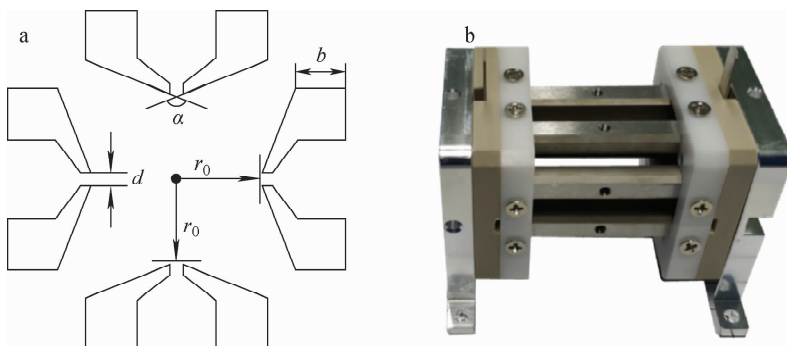
前期关于 OeLIT 的研究都是基于理论模拟进行的,并没有经过实验验证。本研究将根据前期模拟研究中的最优参数模型,设计加工并组装八电极线性离子阱实物,搭建电喷雾电离源质谱仪系统,在施加传统的平衡射频电压模式下,验证其质量分辨率、灵敏度以及离子碰撞诱导解离等分析性能。

1 实验部分

1.1 八电极线性离子阱的设计加工与组装

本实验室前期对斜边八电极线性离子阱进行了充分的理论模拟研究,得到具有优秀分析性能的参数模型^[14],示于图 1a。八电极线性离子阱由 8 个斜边柱状电极和 1 对金属端盖电极组成,斜边柱状电极的长度为 40 mm,同侧 2 个斜边电极组成的角度 α 为 140° ,间距 d 为 0.8 mm,场半径 r_0 为 5 mm,据此结构参数设计加工该线性离子阱。斜边柱状电极选用耐腐蚀性极好的 316L 不锈钢材料,采用慢走丝、半精加工和精加工相结合的方式加工成型,尺寸公差在 $5 \mu\text{m}$ 以内,表面粗糙度 $\leq 0.8 \mu\text{m}$ 。端盖电极采用厚度 0.5 mm 的不锈钢片慢走丝加工而成,平面度公差 0.01 mm。固定斜边电极的氧化锆陶瓷固定座是斜边电极安装的基准,采用磨床加工成型,尺寸公差 $10 \mu\text{m}$,各形位公差 0.01 mm。通过聚醚醚酮(PEEK)材质的安装座保证透镜与阱的安装精度,PEEK 具有良好的可加工性和电绝缘性能,同时在真空环境中挥发性低,可避免对真空环境和实验过程的污染。

装配精度直接影响斜边八电极线性离子阱的总体精度,从而影响分析性能,因此装配过程的精度控制十分重要^[16]。8 个斜边柱状电极间的位置公差通过高精度的氧化锆陶瓷固定座进行定位,通过定制的工装将斜边柱状电极与陶瓷固定座精密配合固定,整个安装过程均在无尘的大理石平台上完成,并使用精密杠杆千分尺对各个柱状电极进行辅助定位。完成柱状电



注:a. 截面图;b. 实物图

图 1 斜边八电极线性离子阱

Fig. 1 Octa-electrode linear ion trap featuring bevel shaped electrodes

极部分的安装后,再通过工装定位将端盖电极连接到斜边柱状电极的两端。端盖电极带圆孔的圆片,其中圆片上方存在一个细长凸起,用于导线连接。端盖电极用 PEEK 绝缘件上的圆孔进行定位,并保证与柱状电极的两端平行。离子阱的最外侧支架采用 6061-T6 铝材料加工,用于将离子阱固定在腔体上。组装完成的离子阱示于图 1b,整个八电极线性离子阱尺寸为 $62\text{ mm} \times 36\text{ mm} \times 44\text{ mm}$,同侧 2 个斜边电极的间距 d 为 $(0.8 \pm 0.005)\text{ mm}$,场半径 r_0 为 $(5 \pm 0.01)\text{ mm}$ 。

1.2 电喷雾电离源质谱仪系统

为了测试八电极线性离子阱的分析性能,本实验室自行设计搭建了电喷雾电离源(electrospray ionization, ESI)质谱仪系统,其结构示于图 2,整机长宽高分别为 800 mm 、 640 mm 和 588 mm ,采用三级差分抽气的不锈钢真空系统。第一级真空腔使用机械泵 VDN401 (ULVAC 公司产品)进行抽取,抽速为 11.17 L/s ,真空度为 $80 \sim 200\text{ Pa}$;第二级和第三级真空腔均使用 hipace300 分子泵(普发公司产品)进行抽气,抽速约为 300 L/s ,真空腔的真空度分别可达 10^{-1} 、 10^{-3} Pa 。

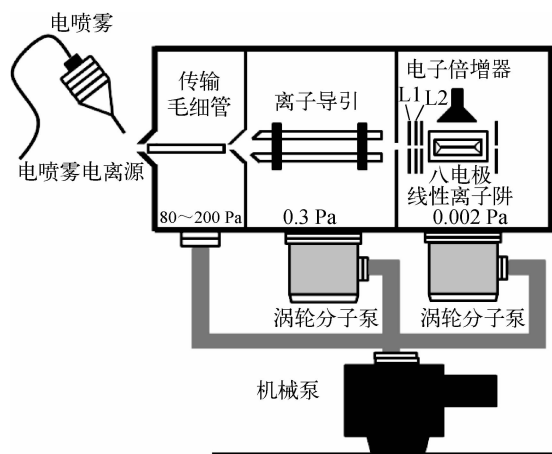


图 2 电喷雾电离源质谱仪系统结构示意图

Fig. 2 Instrument set of the electrospray ionization source-based mass spectrometer

ESI 是一种大气压电离源(atmospheric pressure ionization, API),相对于其他 API 源,不仅能产生多电荷离子,还能与液相色谱、毛细管电泳联用,且接口较为简单^[17-18]。目前,

几乎所有具有 API 源接口的商业仪器均提供 ESI 源。离子传输毛细管位于第一级真空腔,用于离子传输。传输毛细管长度为 105 mm ,内径为 0.5 mm ,其温度在 $25 \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内可调。传输毛细管的后方设有 1 个不锈钢采样锥,锥孔内径为 2 mm 。第二级真空腔内采用六极杆进行离子传输。离子阱电极上方设置 1 个电子倍增器,检测质量分析过程中弹出的离子。

液体样品由液相流动蠕动泵注入 ESI 产生喷雾,在真空腔与大气压之间气压差的作用下进入传输毛细管中加热去溶剂化,产生的离子通过采样锥孔进入第二级真空腔。第二级真空腔内的离子导引对离子束进一步的聚焦和传输,使其进入第三级真空腔。在第三级真空腔中,八电极线性离子阱前端盖电极的前方设有 2 个透镜(L1、L2)传输离子,可以调整优化离子进入离子阱的初始运动状态。在八电极离子阱一侧上方安装电子倍增器,其正常工作电压设置为 $-1\ 300\text{ V}$ 。

实验过程中,离子光学透镜上施加的直流电压固定为经过系统优化后的最佳值,其参数列于表 1。此外,设置离子源温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,传输毛细管温度 $140\text{ }^\circ\text{C}$;采用传统的模拟射频扫描模式,即通过扫描射频 RF 的幅值实现质量分析。

表 1 离子光学透镜电压参数

Table 1 Voltage parameters of ion optical lens

参数 Parameter	数值 Value/V
传输毛细管	15
采样锥	-1
离子导引	-2.5
透镜 L1	0
透镜 L2	-100
离子阱偏置	10

1.3 电路系统

ESI 质谱仪的电路系统主要包括测控系统、射频(radio frequency, RF)电源、辅助共振激发(auxiliary excitation, AC)电路、直流高压电源和数据采集模块等。测控系统采用 ARM

和 FPGA 进行设计, 主要实现气路系统控制、射频幅度扫描控制、质量分析时序控制、数据采集和传输等功能。测控系统还包含 12 路直流输出信号, 每路直流信号输出的幅值可调, 分别施加于离子透镜, 实现离子的传输与聚焦。

质谱仪所用的射频电源、直流高压电源和数据采集模块均为本实验室自行研制, 其中射频电源包括离子导引射频电源和八电极离子阱驱动射频电源, 输出的射频信号皆为正弦波, 频率分别为 1.113 和 0.96 MHz。本实验中, 八电极线性离子阱驱动射频电源输出传统的平衡射频电压信号, 示于图 3。上下 2 对电极和左右 2 对电极分别施加幅值相同、相位相反的 RF 信号, 在八电极线性离子阱内部形成四极场以束缚离子。离子共振激发采用偶极激发模式, 共振激发 AC 信号由测控系统给出, 通过 2 个完全相同的次级线圈耦合到射频 RF 上, 从而施加到离子阱电极, 主要用于实现离子出射、碎裂、质量选择性隔离与质量选择性弹出。

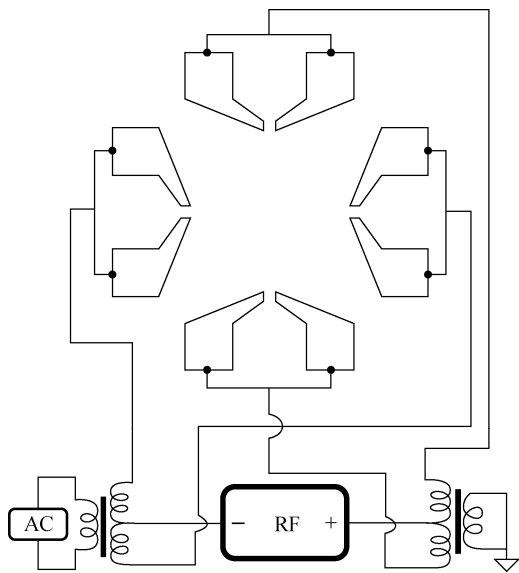


图 3 射频电压和共振激发电压的施加方式

Fig. 3 Radio frequency power supply and auxiliary resonance excitation signal connection

直流高压电源系统控制 3 路高压模块输出, 分别施加于电喷雾电离源、打拿极和电子倍增器。数据采集模块包括前级放大和数模转换两块电路, 将采集到的电流信号直接放大 10^7 倍, 经过低通滤波器滤波后进行数模转

化(采样率 100 kps), 最终采集到的数据传输至测控系统, 由测控系统反馈给计算机, 得到质谱图。

2 结果与讨论

2.1 质量分辨率

本实验采用利血平(reserpine, m/z 609, 上海阿拉丁试剂有限公司产品)为样品, 以 50% 甲醇-50% 水(加入 0.1% 甲酸)为溶剂, 配制 10 mg/m^3 的溶液。采用自动注射泵进样, 推注速度为 $10 \mu\text{L}/\text{min}$ 。线性动态范围实验中, 样品为 25 羟基维生素 D2 梯度浓度标准溶液(25-OH-D2, m/z 413, 江苏纳博医疗科技有限公司产品)。

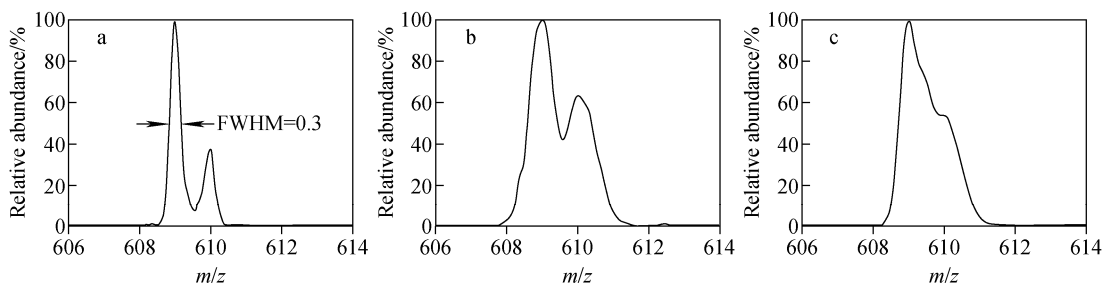
为保证实验测试的准确性, 采用利血平的 2 个碎片离子 m/z 397、577 作为基准进行质量轴标定, 对 2 个点的电压值和质量数做线性拟合, 将整个 x 轴电压值转化为质量数, 标定后对照分子离子峰, 确定质量标定的准确性。

电喷雾电离源质谱仪的工作过程主要包括离子引入、离子冷却、质量分析和离子清空 4 个阶段。离子引入阶段时间为 50 ms, 射频电压 RF 幅值为 400 V(p-p), 八电极线性离子阱前端盖电极上的电压为 -1.3 V , 此时获得的离子强度最高。离子冷却阶段持续 10 ms, 射频电压 RF 幅值保持 400 V(p-p) 不变, 前端盖电压拉高至 60 V, 与后端盖电压保持一致。质量扫描阶段, 射频电压 RF 幅值从 1 400 V(p-p) 扫描至 1 800 V(p-p), 共振激发信号 AC 的频率为 0.235 MHz, 对应的离子出射 q 值为 0.629。AC 幅值为优化后的最佳值, 由 0.3 V 逐渐增加至 0.8 V。整个分析过程中, 后端盖电压始终固定为 60 V。

质量分辨率是判别离子阱质量分析器性能优劣的重要指标之一, 直观反映离子阱分析物质的准确性和精度。影响质量分辨率的因素很多, 如射频电压扫描速度、离子阱机械加工精度、电极结构参数和电压参数配置等^[10]。其中, 射频电压幅值的扫描速度对离子阱的质量分辨率影响尤为显著, 通常降低射频电压扫描速度可以有效地提升质量分辨率。在射频电压幅值扫描范围固定的情况下, 可以通过改变质量分析阶段的时间来改变扫描速度, 扫描时间

越短,扫描速度越快。在不同扫描速度下,产生的利血平质谱图示于图4,对应的扫描速度分别为765、6 400、12 400 u/s。为消除单张谱图存在的随机性误差,本实验采用5次数据采集平均后的谱图作为最终显示结果。当扫描速度为765 u/s时,利血平离子峰(m/z 609)与其同位素峰(m/z 610)的峰宽较细,且两峰大致在10%处分开。 m/z 609离子峰的FWHM为0.3,可以计算得到对应的分辨率为2 030,优于结构类似的三角形电极离子阱(triangular-electrode linear ion trap, TeLIT)的实验分析结果^[20]。这得益于八电极线性离子阱将传统

单侧一整块电极改成2块离散电极的形式,可以更方便地调整离散电极距离,优化阱内电场分布,进而弱化了离子引出槽带来的不良影响^[15]。随着扫描速度的提高,分辨率逐渐降低,尤其当扫描速度提升至124 00 u/s时,两峰已完全无法分开,此时计算分辨率也毫无意义。在正弦波扫幅模式中,较慢的扫描速度意味着离子在阱中运动的时间越长,有更充分的时间被依次移出稳定区出射,从而提高质量分辨率。正如之前的报道^[21]指出,在质量不稳定的扫描模式下,离子阱的质量分辨率与离子在共振激发场中相互作用的时间成正比。



注:a. 765 u/s;b. 6 400 u/s;c. 12 400 u/s

图4 不同扫描速度时,八电极线性离子阱质量分辨率

Fig. 4 Mass resolutions of OeLIT with different scan rates

2.2 灵敏度

灵敏度通常指相对灵敏度,是反映质谱仪整体性能的一项指标,通过一定浓度样品产生的信号强度(S)和噪声信号强度(N)的比值S/N来体现^[10]。本实验采用10 mg/m³的利血平(m/z 609)标准样品,初步测试了八电极线性离子阱的灵敏度,示于图5。 m/z 609的离子

峰信号强度约为5 500,背景噪音峰的最高强度约为120,计算出灵敏度为45.8。

对于离子阱质谱仪而言,灵敏度与质量分辨率成反比关系,随着质量分辨率的提高,灵敏度会显著下降。较慢的扫描速度在提高质量分辨率的同时,会降低离子阱的灵敏度。因为离子在施加激发场的离子阱中运动时间越长,越容易发生碰撞解离或碰撞电极丢失,导致离子信号强度降低^[21]。本研究中,设置扫描速度分别为483、580、725、967、1 450、2 900 u/s。扫描速度与离子信号强度的变化关系示于图6,由图可见,扫描速度与离子丰度成正比,扫描速度越快,离子丰度越高,意味着灵敏度越高。因此,实际分析中需要综合考虑质量分辨率与灵敏度,以选择合适的扫描速度。

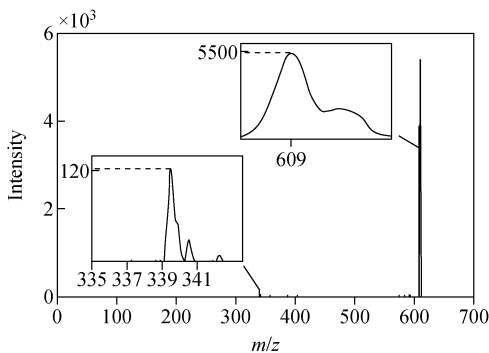


图5 利血平质谱图

Fig. 5 Mass spectrum of reserpine

2.3 离子碰撞诱导解离

串联质谱分析是离子阱质谱最显著的特征^[22],可以在单一质谱仪上获得样品组成和分子结构等多重信息^[23]。由于部分离子可能存

在多电荷状态,相同质荷比的不同离子只有通过串联质谱分析才能进一步区分。碰撞诱导解离(collision-induced dissociation, CID)是一种常用的离子阱产生碎片离子的有效方法,根据碎片离子可以准确推断母离子结构。

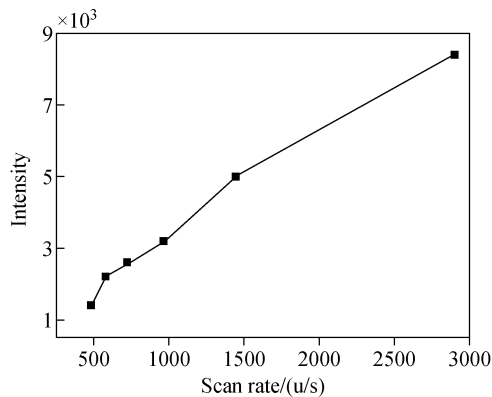


图6 扫描速度与离子丰度的关系

Fig. 6 Relationship between scanning rate and ion intensity

本研究选用利血平(m/z 609)进行碰撞诱导解离实验,碎裂前后的质谱图示于图7。CID阶段时间为100 ms,射频电压RF的幅值为1200 V,共振激发电压AC的频率为0.168 MHz,幅值为0.32 V。母离子在RF和AC的共同作用下,运动加剧并与缓冲气发生碰撞,使母离子的动能转化为内能,发生碎裂产生子离子。母离子 m/z 609数量减少,产生丰度较高的子离子峰,得到 m/z 365、397、436、448、577碎片离子,其中 m/z 448的子离子峰最高,示于图7b。此碎裂子离子的谱图与之前报道^[25-26]的

利用电喷雾离子阱质谱仪进行利血平的碰撞诱导解离结果一致。本实验分别对碰撞前的母离子峰和碰撞后产生的子离子峰面积进行积分,计算出子离子与母离子强度之比为36%,即CID效率为36%。CID实验结果表明,八电极线性离子阱具备串联质谱分析的能力。

本实验最终获得的CID效率不高,一方面是因为实验中并未通入缓冲气,仅靠背景气体、离子与离子之间的相互碰撞发生碎裂,造成碰撞不充分;另一方面,由于离子阱存在低质量截止值(low mass cutoff, LMCO)^[27-28],低于 m/z 300的离子无法被观测到,使得低质量碎片产物无法被计算在内。进一步通入缓冲气,并采用降低碰撞 q 值^[27]、三重四极联用^[29]或者脉冲 q 值解离^[30]等可降低碎片离子测量过程中低质量截止效应的方法,可以获得更多有关母离子结构的信息,提升离子碎裂效率。

2.4 线性动态范围

为了验证八电极线性离子阱的定量分析能力,本研究选取标准浓度的25羟基维生素D2(m/z 413)作为测试样品。选取的浓度分别为50、100、1000、3000、10000 mg/m³,考虑到注射泵进样精度不够的问题,使用了精度更高的液相色谱(SHIMADZU UFLC XR)来完成单次进样,设置单次进样体积为1 μ L,不通过色谱柱。在分析过程中,如果对25羟基维生素D2母离子的离子流峰面积进行积分定量,容易造成定量误差,因为可能存在与被测样品同质荷比的杂质。为了排除该类干扰,本研究采用监测特征子离子的方式,通过计算子离子

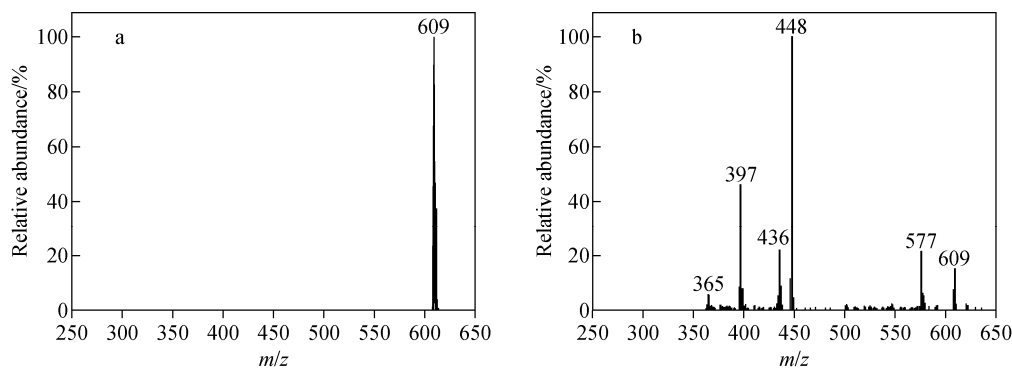


图7 利血平(m/z 609)的母离子(a)和碎片离子(b)质谱图

Fig. 7 Mass spectra of precursor ion (a) and fragment ions (b) for reserpine (m/z 609)

的峰面积进行定量。

实验中,首先将 25 羟基维生素 D₂ 进行碰撞诱导解离,各电压信号参数设置基本不变,观察碎片离子质谱图,得出特征子离子。 m/z 413 母离子产生的碎片离子峰谱图示于图 8,其中 m/z 377 的子离子丰度最强,因此选择其作为监测对象进行积分定量。对不同浓度的 25 羟基维生素 D₂ 进样后,发生碰撞诱导解离,产生总离子流,抽提其中 m/z 377 的子离子流并对其峰面积进行积分。以浓度(x)对应峰面积(y)进行线性拟合,得到的拟合曲线示于图 9。在 50~10 000 mg/m³ 区间内,不同浓度水平测得的标准曲线能够保持良好的线性关系,线性回归方程为 $y=734.2x+285\ 285$,线性相关系数 $r=0.997$,线性动态范围可达 4 个数量级。

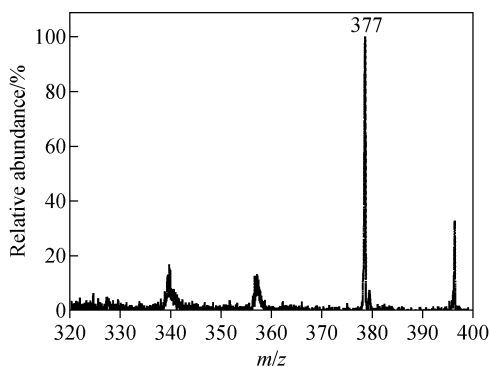


图 8 25 羟基维生素 D₂(m/z 413)的碎片离子质谱图

Fig. 8 Mass spectrum of fragment ions for 25-OH-D₂ (m/z 413)

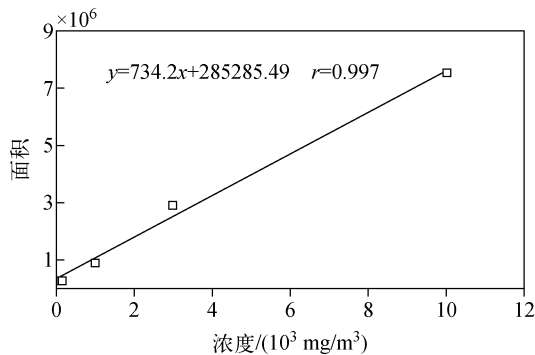


图 9 不同浓度 25 羟基维生素 D₂ 的定量线性曲线

Fig. 9 Quantitative linear curve of 25-OH-D₂ with different concentrations

3 结论

本文以模拟分析结果为基础,开展了八电极线性离子阱实物的加工和组装工作,并在自主搭建的电喷雾电离源质谱仪平台上验证其质量分析性能。研究扫描速度对质量分辨率和灵敏度的影响,实现了离子碰撞诱导解离,获得了良好的质量分辨率、灵敏度,并完成了 4 个数量级范围内的线性定量。本研究采用传统的平衡射频电压施加方式,八电极离子阱的质量分辨率优于类似结构的三角形电极离子阱在相同电压施加模式下的实验结果,表明八电极离子阱结构有利于提升质量分析性能。下一步将开展施加非平衡射频电压下八电极线性离子阱的性能研究,进一步完善实验结果与模拟结果一致性的验证。

参考文献:

- [1] LI X X, ZHANG Y J, GE S J, QIAN J, MIAO W. Portable linear ion trap mass spectrometer with compact multistage vacuum system and continuous atmospheric pressure interface[J]. *Analyst*, 2019, 144: 5 127.
- [2] SNYDER D T, PULLIAM C J, OUYANG Z, COOKS R G. Miniature and fieldable mass spectrometers: recent advances[J]. *Anal Chem*, 2015, 88(1): 2-29.
- [3] GUO Q, GAO L J, ZHAI Y B, XU W. Recent developments of miniature ion trap mass spectrometers[J]. *Chinese Chem Lett*, 2018, 29 (11): 1 578-1 584.
- [4] 徐福兴,党乾坤,丁航宇,黄正旭,汪源源,周振,丁传凡. 碰撞气体的种类和压力对离子阱质谱性能的影响[J]. *分析化学*, 2017, 45(4): 587-592.
XU Fuxing, DANG Qiankun, DING Hangyu, HUANG Zhengxu, WANG Yuanyuan, ZHOU Zhen, DING Chuanfan. Performance investigation of ion trap with various collision gas and pressures[J]. *Chin J Anal Chem*, 2017, 45(4): 587-592(in Chinese).
- [5] 陈婷,姚锦元,徐福兴,蒋公羽,肖育,陈新,杨雨,郑恒. 基于微机电系统加工技术的微小型矩形离子阱的研制[J]. *质谱学报*, 2021, 42(1): 65-72.
CHEN Ting, YAO Jinyuan, XU Fuxing, JIANG Gongyu, XIAO Yu, CHEN Xin, YANG Yu,

- ZHENG Heng. Development of micro-sized rectangular ion trap based on micro-electro-mechanical system processing technology[J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2021, 42(1): 65-72(in Chinese).
- [6] 裴晓强,成永军,李亚丽,李刚,张虎忠. 空间探测用线性离子阱小型化设计及仿真[J]. *真空与低温*, 2020, 26(1): 67-72.
- PEI Xiaoqiang, CHENG Yongjun, LI Yali, LI Gang, ZHANG Huzhong. Miniaturized design and simulation of linear ion trap for space exploration[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2020, 26(1): 67-72(in Chinese).
- [7] STAFFORD G J R. Ion trap mass spectrometry: a perspective[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2002, 13(6): 589-596.
- [8] HAGER J W. A new linear ion trap mass spectrometer[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2002, 16(6): 512-526.
- [9] DOUGLAS D J, FRANK A J, MAO D. Linear ion traps in mass spectrometry[J]. *Mass Spec Rev*, 2005, 24(1): 1-9.
- [10] SCHWARTZ J C, SENKO M W. A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2002, 13(6): 659-669.
- [11] JIANG D, JIANG G Y, LI X X, XU F X, WANG L, DING L, DING C F. Printed circuit board ion trap mass analyzer: its structure and performance[J]. *Anal Chem*, 2013, 85(12): 6041-6046.
- [12] LI X X, JIANG G Y, LUO C, XU F X, WANG Y Y, DING L, DING C F. Ion trap array mass analyzer: structure and performance[J]. *Anal Chem*, 2008, 80(12): 4840-4846.
- [13] WU Q H, LI A L, TIAN Y, ZARE R N, AUSTIN D E. Miniaturized linear wire ion trap mass analyzer[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(15): 7800-7806.
- [14] 姚如娇,何洋,张礼朋,庞骏德,朱勇勇,丁正知,曹康丽,李晓旭,肖育. 新型八电极线性离子阱的理论模拟研究[J]. *分析化学*, 2016, 46(11): 1814-1820.
- YAO Rujiao, HE Yang, ZHANG Lipeng, PANG Junde, ZHU Yongyong, DING Zhengzhi, CAO Kangli, LI Xiaoxu, XIAO Yu. Simulation study of a new linear ion trap with octa-electrodes[J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2016, 46(11): 1814-1820(in Chinese).
- [15] 姚如娇,丁正知,景加荣,齐晓军,朱勇勇,庞骏德,蒋公羽,肖育. 八电极线性离子阱性能自修复的模拟研究[J]. *分析化学*, 2020, 48(4): 463-472.
- YAO Rujiao, DING Zhengzhi, JING Jiarong, QI Xiaojun, ZHU Yongyong, PANG Junde, JIANG Gongyu, XIAO Yu. Self-repairing performance of an octa-electrode linear ion trap: a simulation study[J]. *Chin J Anal Chem*, 2020, 48(4): 463-472(in Chinese).
- [16] XU W, CHAPPELL W J, COOKS R G, OUYANG Z. Characterization of electrode surface roughness and its impact on ion trap mass analysis[J]. *J Mass Spectrom*, 2009, 44(3): 353-360.
- [17] 高方园,张维冰,关亚风,张玉奎. 电喷雾离子源原理与研究进展[J]. *中国科学:化学*, 2014, 44(7): 1181-1194.
- GAO Fangyuan, ZHANG Weibing, GUAN Yafeng, ZHANG Yukui. Principle and progress of electrospray ion source[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(7): 1181-1194(in Chinese).
- [18] 李佳斌,郝斐然,田芳,张养军. 质谱电喷雾电离源研究新进展[J]. *质谱学报*, 2013, 34(2): 65-74.
- LI Jiabin, HAO Feiran, TIAN Fang, ZHANG Yangjun. Advances of electrospray ionization source for mass spectrometry[J]. *J Chin Mass Spectrom Soc*, 2013, 34(2): 65-74(in Chinese).
- [19] OUYANG Z, WU G X, SONG Y S, LI HY, PLASS W R, COOKS R G. Rectilinear ion traps: concepts, calculations, and analytical performance of a new mass analyzer[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(16): 4595-4609.
- [20] XIAO Y, DING Z Z, XU C S, DAI X H, FANG X, DING C F. Novel linear ion trap mass analyzer built with triangular electrodes[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(12): 5733-5739.
- [21] LI X X, ZHANG X H, YAO R J, HE Y, ZHU Y Y, QIAN J. Design and performance evaluation of a linear ion trap mass analyzer featuring half round rod electrodes[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2015, 26(5): 734-740.
- [22] MAYER P M, POON C. The mechanisms of collisional activation of ions in mass spectrometry[J]. *Mass Spec Rev*, 2009, 28(4): 608-639.

- [23] DENG L, KITOVA E N, KLASSEN J S. Mapping protein-ligand interactions in the gas phase using a functional group replacement strategy comparison of CID and BIRD activation methods [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2013, 24(5): 988-996.
- [24] HOPFGARTNER G, HUSSER C, ZELL M. Rapid screening and characterization of drug metabolites using a new quadrupole-linear ion trap mass spectrometer[J]. *J Mass Spectrom*, 2003, 38(2): 138-150.
- [25] WANG L, XU F X, DAI X H, FANG X, DING C F. Development and investigation of a mesh-electrode linear ion trap (ME-LIT) mass analyzer [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2014, 25(4): 548-555.
- [26] 徐福兴, 丁力, 戴新华, 方向, 丁传凡. 数字离子阱质谱仪低质量截止值的改进方法[J]. *分析化学*, 2014, 42(6): 918-923.
- XU Fuxing, DING Li, DAI Xinhua, FANG Xiang, DING Chuanfan. Improvement of low mass cutoff effect using digital ion trap technology[J]. *Chin J Anal Chem*, 2014, 42(6): 918-923(in Chinese).
- [27] YANG Y H, LEE K, JANG K S, KIM Y G, PARKS S H, LEE C S, KIM B G. Low mass cutoff evasion with q_z value optimization in ion trap[J]. *Anal Biochem*, 2009, 387(1): 133-135.
- [28] ZHANG M Y, PACE N, KLASSEN J S. Hybrid triple quadrupole-linear ion trap mass spectrometry in fragmentation mechanism studies: application to structure elucidation of buspirone and one of its metabolites[J]. *J Mass Spectrom*, 2005, 40(8): 1 017-1 029.
- [29] 江游, 楚士颖, 刘梅英, 方向, 黄泽建, 龚晓云, 熊行创. 一种基于四极杆-线性离子阱串联质谱仪离子碎裂的方法, 中国: 201710731347. 7 [P]. 2017-08-23.
- [30] MEANY D L, XIE H W, THOMPSON L V, ARRIAGE E H, GRIFFIN T J. Identification of carbonylated proteins from enriched rat skeletal muscle mitochondria using affinity chromatography-stable isotope labeling and tandem mass spectrometry[J]. *J Proteomics*, 2007, 7(7): 1 150-1 163.
- (收稿日期: 2021-06-22; 修回日期: 2021-08-30)