

# 理论模拟和实验对照研究 幅值扫描 ac 对离子阱质谱性能的影响

王伟民, 靳留雨, 徐福兴, 丁传凡

(宁波大学, 浙江省先进质谱技术与分子检测重点实验室, 质谱技术与应用研究院,  
材料科学与化学工程学院, 浙江 宁波 315211)

**摘要:**随着离子阱质谱分析技术的广泛应用, 离子阱共振激发过程的理论模拟和实验验证对于深入研究离子阱质谱性能具有重要的意义。常见的线性离子阱所使用的共振激发弹出电压 ac (alternating current) 的设置有两种方式: 一种是设定 1 个很小的恒定值 (如  $1 V_{0-p}$ ), 另一种是设定为 1 个幅值扫描范围。然而, 鲜有人对比研究这两种设定方式对离子阱质谱分辨率等相关性能的影响, 也尚未有人将该实验结果用理论模拟的方式进行验证。本工作基于自行搭建的小型连续进样接口离子阱质谱平台, 利用纳升电喷雾电离源, 以利血平为研究对象, 通过理论模拟和实验对照研究扫描共振激发对离子阱质谱性能的影响。首先, 通过实验研究了恒定 ac 共振激发和扫描 ac 共振激发对离子阱质谱分辨率和灵敏度的影响, 实验结果表明, ac 电压的初始设定应高于一定的阈值, 并且使用扫描共振 ac 激发有利于提高离子阱质谱的分辨率和灵敏度。随后, 利用 Simion 离子光学证明了扫描共振激发 ac 相比于恒定共振激发 ac 可以防止阱中离子的提前激发。最后, 对 100 mg/L 芬太尼和那可汀标准样品进行检测, 结果表明, 利用扫描 ac 共振激发相比于恒定 ac 共振激发可将分辨率提高 2 倍以上。本研究通过理论模拟和实验对照研究幅值扫描 ac 对离子阱质谱性能的影响, 建立了离子阱质谱共振激发过程的理论模拟方法和相关程序, 为进一步研究离子阱中更复杂的非线性共振等高阶运动奠定了基础, 在一定程度上提升了离子阱质谱的分析性能, 加速了离子阱质谱的仪器调试过程。

**关键词:**离子阱质谱; 共振激发; 理论模拟

**中图分类号:** O657.63

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-2997(2021)05-0942-09

**doi:** 10.7538/zpxb.2021.0129

## Effect of Amplitude-Scanning ac on the Performance of Ion Trap Mass Spectrometry

WANG Wei-min, JIN Liu-yu, XU Fu-xing, DING Chuan-fan

(Zhejiang Provincial Key Laboratory of Advanced Mass Spectrometry Technology and Molecular Detection,  
Institute of Mass Spectrometry Technology and Application, School of Materials Science and  
Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

**Abstract:** With the wide application of ion trap mass spectrometry, the theoretical simulation and experimental verification of resonant ejection play an important role in improving the performance of ion trap mass spectrometry. There are two common ways to set the (alternating current) (ac) resonant voltage of ion trap, one is to set a small constant

value like  $1 V_{0-p}$ , and the other is to set an amplitude-scanning range. However, few people has studied the influence of the amplitude-scanning setting of ac on the analytical performance of ion trap mass spectrometry, and no experimental result has been studied by theoretical simulation neither. In this work, based on a homemade miniaturized ion trap mass spectrometry platform with continuous atmospheric pressure interface, the effect of amplitude-scanning resonance on the performance of ion trap mass spectrometry was studied by theoretical simulation and experimental study using a nano electrospray ionization source, and reserpine was used as the research object. Firstly, the effects of constant ac resonant ejection and amplitude-scanning ac resonant ejection on the resolution and sensitivity of ion trap mass spectrometry were studied experimentally. The experimental results showed that amplitude-scanning resonant ac ejection could improve the resolution and sensitivity of ion trap mass spectrometry, SIMION showed that the amplitude-scanning ac resonant ejection could prevent the ions from being excited in advance compared with the constant ac resonant ejection subsequently. Finally, the application experiments of two kinds of ions, fentanyl and narcotine showed that the resolution of amplitude-scanning ac resonant ejection was more than 2 times higher than that of constant ac resonant ejection. In conclusion, the effect of amplitude-scanning ac on the performance of ion trap mass spectrometry was studied by theoretical simulation and experimental comparison, and the theoretical simulation method and related program of resonance excitation process of ion trap mass spectrometry were established, which laid a foundation for further study of more complex nonlinear resonance and other high-order motion in ion trap. At the same time, the conclusions also help to improve the analytical performance of ion trap mass spectrometry to a certain extent, and accelerate the instrument debugging process of ion trap mass spectrometry.

**Key words:** ion trap mass spectrometry; resonance ejection; theoretical simulation

离子阱质谱因优异的灵敏度,相对较高的操作气压,可以进行时间上的串级质谱分析,并且具有易于小型化等优点,成为质谱大家族中极具特色的质量分析器,广泛应用于科研、军工、航天、生命科学等领域。离子阱质谱的发展可以分为4个阶段:第1阶段为质量选择性检测(mass-selective detection)。1953年,Paul和Dehmelt教授<sup>[1]</sup>首次提出利用三维双曲面离子阱囚禁带电粒子,并因此获得了1989年的诺贝尔物理学奖。第2阶段为质量选择存储(mass-selective storage),Dawson和Whetten等<sup>[2]</sup>通过在阱的端盖电压上加载周期性的脉冲电压实现离子的激发出阱,离子阱开始发展成为真正意义上的质谱仪,但是该离子阱质谱需要确保只有单个质量离子进入阱中分析。第3阶段为质量选择激发(mass-selective ejection)。George Stafford, Kelly等<sup>[3-4]</sup>发展了质量选择

不稳定检测模式,通过扫描射频电压,离子从阱中按照质量顺序从低到高激发出阱,质量对离子信号强度形成了质谱图。第4阶段为离子阱质谱的小型化(miniaturization)。Cooks教授课题组<sup>[5]</sup>发展了圆柱离子阱、矩形离子阱质量分析器等;Austin教授<sup>[6]</sup>发展了环形离子阱;Schwartz等<sup>[7]</sup>发展了双曲面线性离子阱;Ding等<sup>[8-9]</sup>发展了PCB离子阱、三角离子阱等,这一系列性能优异的小型化离子阱质量分析器,不仅克服了传统三维离子阱分析器难以加工的缺点,而且进一步降低了成本、简化了操作,实现了小型化。

通过在离子阱的径向或轴向上加载偶极ac(alternating current)电压,是实现离子阱质量选择不稳定检测模式的重要途径。根据经典的马修方程,当设定离子阱环电极上浮直流DC为0( $U = a_w = 0$ )时,所有离子的马修坐标被固定在稳定性图的 $q$ 轴上,接着,利用主射频

幅值或者频率扫描来实现操纵离子的  $q$  值在横轴上移动,并且当  $q$  值达到激发点时,如  $q = 0.908$  (三维离子阱质量分析器),阱中离子按照质量从小到大的顺序依次激发出阱。共振激发也具有类似的检测模式,但其是通过外加微弱的偶极 ac 实现在稳定性图的横轴上设定特殊的  $q_{\text{eject}}$ ,当离子的  $q$  值接近  $q_{\text{eject}}$  时,相应方向上离子的久期频率  $\omega$  与 ac 的共振频率  $\omega_{\text{ac}}$  发生谐振,同时,离子的动能剧烈升高,从而共振激发弹出离子阱。研究表明,离子阱质谱使用共振激发弹出有利于提高离子阱质谱的质量范围和灵敏度,尤其可以提高离子阱质谱的分辨率<sup>[10]</sup>。

目前,离子阱中的共振激发方法主要有两种:一种是通过偶极激活的方法(dipolar resonance excitation),即在离子阱的 1 对电极上施加辅助的交变电压;另一种是通过四极共振激发的方法(quadrupolar resonance excitation),即在离子阱的 2 对电极上施加反相的辅助交变电压<sup>[11]</sup>。徐伟等<sup>[12]</sup>结合四极激发和偶极激发,提高了小型化线性离子阱质谱中的离子碎裂效率,质量分辨率和灵敏度提高了 2 倍以上,并且解决了阱中心位置零电势难以有效激活离子的问题。传统的共振激活所用的交变电场都是固定频率扫描,Synder 等<sup>[13]</sup>发展了久期频率扫描型激发方式,即通过使用 ac 频率的扫描调整  $q_{\text{eject}}$  值,从而代替传统的主射频扫描,简化了仪器的电源结构,拓宽了离子阱质谱的质量范围。对于以上这两种激发方式,ac 幅值一般设定为 1 个很小的恒定值(1  $V_{\text{op}}$ ),或者 1 个很小的扫描范围。离子阱共振激发过程的理论模拟和实验验证对深入研究提高离子阱质谱性能具有重要的基石作用。然而,鲜有人对比研究过 ac 的幅值扫描设定对离子阱质谱分辨率等相关性能的影响,也尚未有人将该实验结果用理论模拟的方式进行研究。

本工作拟基于自行搭建的小型连续进样接口离子阱质谱平台,利用纳升电喷雾电离源,以利血平为研究对象,通过理论模拟和实验对照研究扫描共振激发对离子阱质谱性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器与装置

实验室自行搭建的小型化连续进样离子阱

质谱仪的整体示意图示于图 1a,主要包括纳升电喷雾离子源(nano-ESI)、实验室自行设计的小型离子漏斗、线性离子阱质量分析器、电子倍增器(Detector Technology, Inc., Palmer, MA, Model 397)和真空系统;微量注射泵(Harvard HA 3000I, Harvard Apparatus 公司)用于向电喷雾毛细管进样。线性离子阱质量分析器( $x_0 = 5.0$  mm,  $y_0 = 4.0$  mm,  $z_0 = 50.2$  mm)径向横截面的上下电极加载有线性扫描的主射频电压,频率为 1.1 MHz;左右电极上加载有反向的辅助共振 ac 电压,频率为 346 kHz,示于图 1b;后端盖电极上加载有恒定的正电压;前端盖电极上加载有脉冲的正电压,用于离子的门控电压,主射频电压的扫描速度约为 50 V/ms。电子倍增器位于离子阱的径向,加载有恒定的负高压,约为 -1 100 V,用于接收离子阱中按照质量顺序弹出的正离子。仪器的总电压时序图示于图 1c。质谱的真空系统由 4 L/s 的单相异步电动机(VALUE)和 80 L/s 的分子泵(Pfeifer Vacuum Inc., Nashua, NH, Pfeifer HiPace 30)组成,将真空腔体抽至 0.05 Pa。小型离子漏斗由 30 片电极板组成,每片电极厚度 0.33 mm,离子阱漏斗电极的中心有随轴向半径递减的圆孔,每片电极之间通过陶瓷电极片绝缘,厚度皆为 1.0 mm,离子漏斗的总长度为 35.0 mm。每片电极上串联 10 M $\Omega$  电阻,用于将直流电压分压,从而在漏斗的轴向上形成梯度电压。将幅值相等相位相反的射频电压加载到相邻的 2 片电极上,主要的仪器参数列于表 1。

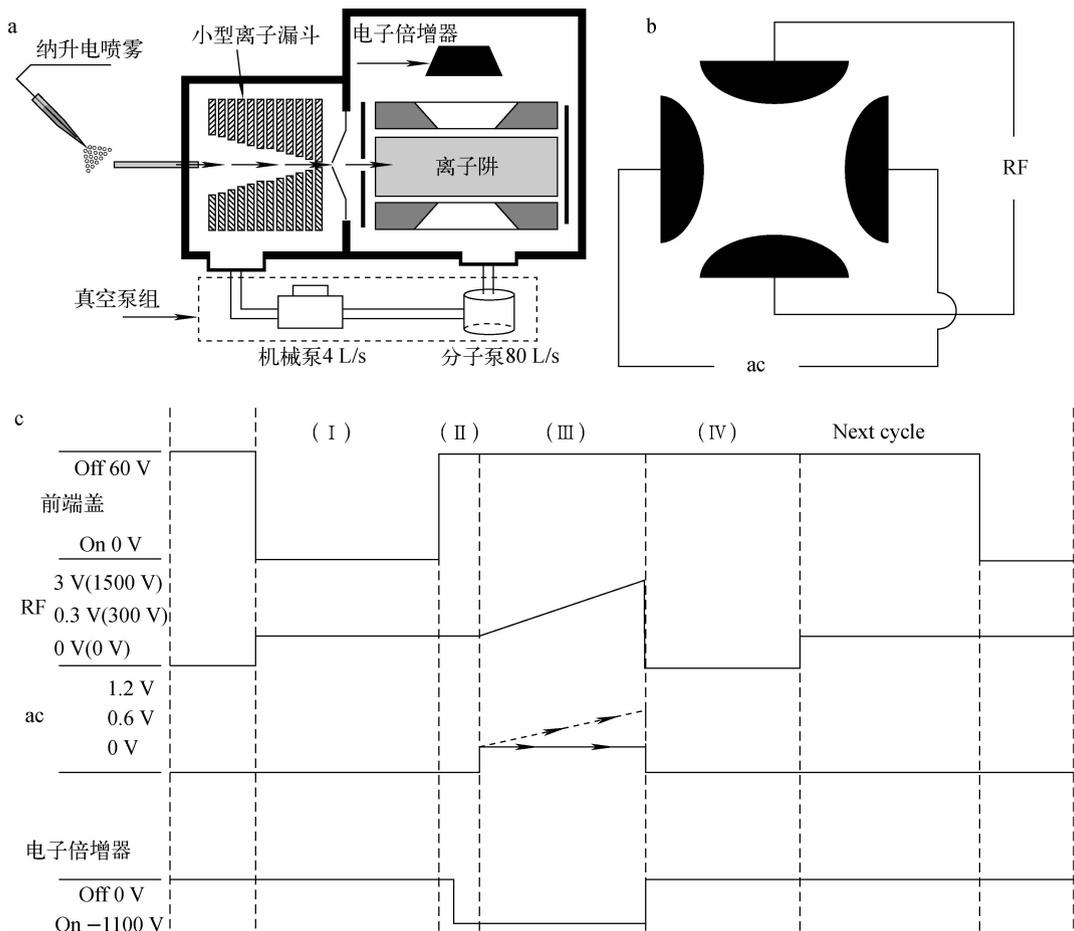
### 1.2 主要材料与试剂

利血平:上海源叶生物科技有限公司产品;精氨酸:上海阿拉丁生化科技股份有限公司产品;芬太尼、那可汀、可卡因标准溶液(1 g/L):北京芬格尔安有限公司产品;甲醇、甲酸:美国 Sigma-Aldrich 公司产品;超纯水:使用 Milli-Q 净水系统制备,美国 Millipore 公司产品。

用甲醇溶解利血平、精氨酸和芬太尼固体,配制成 1 000 mg/L 的母液,存储;然后通过体积比稀释至所需浓度,制成工作溶液。

### 1.3 实验过程

样品的整个检测过程是:首先将待测样品通过移液枪注入电喷雾石英毛细管,然后将安



注:在时序Ⅲ中,虚线表示扫描幅值型 ac 的电压变化,实线表示恒定幅值型 ac 的电压变化

图 1 小型化连续进样离子阱质谱仪的整体示意图 (a);

离子阱质量分析器上的电压加载示意图 (b);离子阱质谱仪的工作时序图 (c)

Fig. 1 Schematic of miniaturized ion trap mass spectrometry with continuous atmospheric pressure interface (a); schematic diagram of voltage loading on ion trap mass analyzer (b); timing sequence of ion trap mass spectrometry (c)

表 1 小型化连续进样离子阱质谱仪的主要仪器参数

Table 1 Main instrument parameters of miniaturized ion trap mass spectrometer with continuous atmospheric pressure interface

仪器参数 Instrument parameter	数值 Value	仪器参数 Instrument parameter	数值 Value
主射频电压幅值 $V_{p-p}/V$	3000	离子漏斗频率/MHz	0.84
主射频频率/MHz	0.936	打拿极电压/kV	2
ac 幅值 $V_{p-p}/V$	0.6~1.2	检测器电压/kV	-1.2
ac 频率/kHz	335	离子化方式	Positive
扫描速度/(mV/ms)	~15000	门控开启时间/ms	700

装好的纳升电喷雾电离源的针尖以  $30^\circ$  朝向连续进样离子阱质谱的进样口,接着在离子源上加高压 (3 000 V),使待测物在离子源尖端产

生喷雾,形成带电粒子,由于离子源和质谱仪的金属毛细管形成电势差,使得带正电的粒子进入质谱金属毛细管,经由离子漏斗传输至离子

阱质量分析器。仪器的整个时序示于图 1c。离子漏斗传输的离子在离子阱的前端盖电压脉冲下降的一段时间 (I) 内进入阱中,并在射频电压的作用下存储一段时间,其后电子倍增器在时序(II)中提前开启,离子阱上的射频电压和辅助共振电压将在时序(III)内激发弹出阱内的离子,带电粒子进入电子倍增器中进行检测,并由计算机经过傅里叶变换将时域信号转换为频域信号,形成检测物的质谱图,最后清空阱内的离子(IV)。需要注意的是,对于固定频率共振 ac 电压的设定通常有扫描幅值型 ac 和恒定幅值型 ac 两种,虽然它们都可以将离子阱中的离子通过共振激发弹出,但是对于质谱分辨率等性能的影响,尚未用实验或者理论模拟的方法进行对比研究。

#### 1.4 建立理论模拟方法

为了研究离子阱内离子的运动轨迹和共振激发变化,并产生相应的质谱图,选择 Simion 软件计算离子的运动时间和位置,总体的方法流程示于图 2a。简单介绍如下:1) 启动 Simion 8.1 软件;2) 建立离子阱三维模型;3) 利用 Simion 软件计算出离子阱电场中每一点的电势;4) 设定离子初始状态;5) 编写 Lua 文件控制离子阱电极上电压变化和数据采集、处理等内容;6) 模拟飞行离子,分析模拟结果。本研究

中,离子阱的工作模式为射频幅值扫描型离子阱,射频的频率设定为 0.936 MHz,幅值扫描范围为 300~1 000  $V_{0p}$ ,所加的 ac 频率为 335 kHz,约为主射频的 1/3。当离子的运动频率与共振激发 ac 频率接近时发生共振运动,离子阱内离子的振幅增大,以致被逐出离子阱并被安置在离子阱外的靶板捕捉和记录,形成质谱信号。模拟过程中,通过线性增加 RF 幅值实现质量从小到大依次共振。

离子在离子阱中的初始状态为:离子与气体的碰撞过程采用简化的硬球碰撞模型,碰撞气为氦气,气压 0.798 MPa,气体温度 300 K。选择  $m/z$  609 离子作为检测物,离子碰撞截面为 2.8  $\text{nm}^2$ 。在模拟质谱分析过程中,每种离子取 200 个用于离子冷却和质量分析过程的模拟计算,不考虑空间电荷效应的影响,离子的初始位置为高斯分布,以离子阱  $x=0, y=z=0$  为中心, $x, y, z$  方向分布半径均为 0.1 mm。根据图 1c 中离子阱质谱的整个运动时序,可以编写相应的 Lua 控制文件,在冷却时间内,离子的运动轨迹示于图 2b,而在离子共振激发弹出阱时的轨迹示于图 2c。最后,通过统计分析靶板上所有离子的激发时间和数量可以得到相应的质谱图。

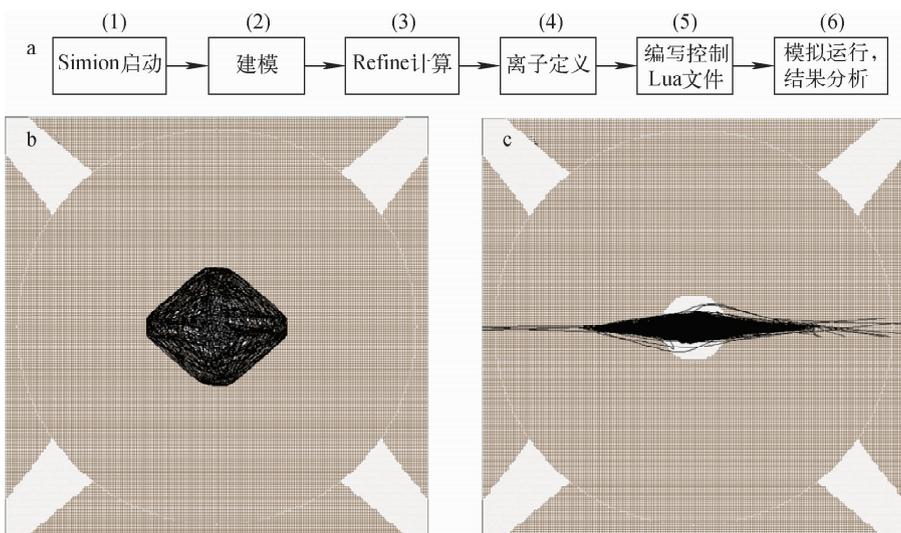


图 2 Simion 理论模拟研究离子阱内离子运动的方法流程图 (a);

离子在阱中稳定存储时的运动轨迹图 (b);离子在共振激发时的运动轨迹图 (c)

Fig. 2 Flow chart of Simion simulation method for ion movement in ion trap (a); trajectories of ions stored in a trap (b); trajectories of ions excited by resonance (c)

## 2 结果与讨论

### 2.1 ac 幅值扫描方式对离子阱质谱性能的影响

为了研究 ac 扫描方式对离子阱质谱性能的影响,需要固定相关参数,包括主射频电源的扫描幅值范围、主射频的频率、共振 ac 的频率、各个时序的工作时间,列于表 1。使用稳定的纳升电喷雾作为电离源,并以分子质量和灵敏度适中的 100 mg/L 利血平为研究对象,使用利血平分子离子峰  $m/z$  609 $[M+H]^+$  的半高峰宽(FHFW)和峰强度计算分辨率和信号强度。值得一提的是,使用  $(m/\text{FHFW})$  计算分辨率<sup>[14]</sup>。

本实验优化了 ac 的起始电压值,即在不同的恒定共振 ac 电压值时,离子阱质谱分辨率和灵敏度的变化示于图 3a。可以观察到,ac 的设定值对离子阱质谱的分辨率和信号强度均有影响。当 ac 电压的设定值小于 0.6 V 时,质谱的分辨率只能达到 100 左右,信号强度也只能达到 50 以下,这可能是离子从低真空离子阱中弹出需要越过离子阱的势阱深度,过低的 ac 共振电压无法提供足够的动能使离子挣脱势阱而从阱中弹出<sup>[15]</sup>;当 ac 电压高于 0.6 V,随着 ac 幅值的增大,质谱的分辨率呈先升高后降低的趋势,并且在  $ac = 1.2$  V 附近出现最大值,约为 350,然而对样品信号强度的后续影响并不十分明显,可能是当 ac 幅值过大时,导致离子共振激发时间提前,偏离了真正的共振激发点<sup>[16]</sup>,对阱中离子的弹出效率并没有影响。

为了去除 ac 初始电压这一变量,设定 ac 起始电压为 0.6 V。在固定 ac 起始电压时,不

同扫描速率离子阱质谱的分辨率和灵敏度变化示于图 3b。可以发现,当扫描速率为 0,即 ac 电压保持 0.6 V 不变时,质谱的分辨率较差;当扫描速率不断升高,分辨率和灵敏度存在最佳值,此时的扫描速率约为 0.003 mV/ms。这一现象与不同恒定共振 ac 电压时共振激发离子分辨率和灵敏度变化的原因类似。总的来说,当离子阱的共振 ac 频率设定后,离子的共振激发点  $q_{\text{eject}}$  也随之确定<sup>[17]</sup>。为了更有效地将离子从阱中共振弹出,一方面要克服阱中心的赝势,另一方面要减小在共振激发前 ac 对离子阱中四极场的干扰,避免影响离子的运动轨迹。下面将通过理论模拟实验对照方式证明以上的实验结果。

### 2.2 理论模拟研究 ac 幅值扫描方式对离子阱质谱性能的影响

利用经典的离子光学模拟软件 Simion 对离子阱中离子的运动轨迹进行模拟,相关的理论模拟方法和流程示于图 2,仍然以利血平母离子  $m/z$  609 为研究对象。利用 Lua 语言在 Simion 中进行电压施加,值得一提的是,对于线性离子阱径向上下 2 个电极通过程序代码“floatDC + Urf \* sin(theta + ion\_time\_of\_flight \* omega<sub>r</sub>)”加载,左右 2 片电极则分别为“floatDC + Uac \* sin(theta + ion\_time\_of\_flight \* omega<sub>ac</sub>) - Urf \* sin(theta + ion\_time\_of\_flight \* omega<sub>r</sub>)”和“floatDC - Uac \* sin(theta + ion\_time\_of\_flight \* omega<sub>ac</sub>) - Urf \* sin(theta + ion\_time\_of\_flight \* omega<sub>r</sub>)”,从而实现在离子阱稳定性图上设定特殊的共振

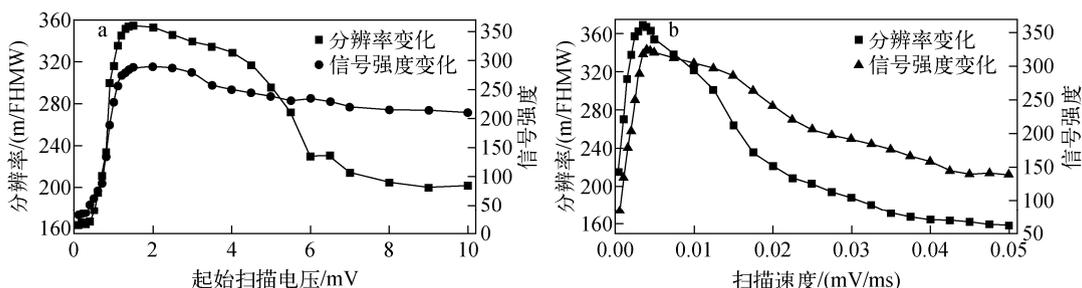


图 3 不同的恒定起始共振 ac 电压值时,离子阱质谱分辨率和灵敏度的变化(a);  
固定 ac 电压起始扫描点,不同扫描速率时离子阱质谱分辨率和灵敏度的变化(b)

Fig. 3 Variation of resolution and sensitivity of ion trap mass spectrometry with different constant initial resonant ac voltages (a); variation of resolution and sensitivity of ion trap mass spectrometry with different scanning rates at fixed initial point of ac resonant voltage (b)

$q_{\text{eject}}$ , 以达到将阱中离子共振激发弹出的目的。

Simion 固定 ac 电压起始扫描点, 不同扫描速率时, 离子阱质谱分辨率和统计离子个数的变化示于图 4。图中横轴是扫描速度的变化, 已知主射频的扫描速度可以线性转换为离子的质量, 纵轴是在设定的采集速度下 Simion 统计的检测器上离子个数。通过对每个采集点得到的质谱图进行拟合计算, 可以求得峰高和半峰宽, 进而求得所需的分辨率数值。可以发现, 该谱图中扫描速度的设定同样存在最佳值, 与图 3 的实验结果相似, 但其所需的扫描速度更大, 约为  $0.02 \text{ mV/ms}$ , 可能是 Simion 对于低真空下的运动状态存在仿真误差。在图 4a 中选取 3 个扫描速度下的离子运动轨迹进行对比, 它们具有不同的质谱分辨率, 即扫描速率为  $0 \text{ mV/ms}$ , 质量分辨率  $< 100$  (i); 扫描速率为  $0.02 \text{ mV/ms}$ , 质量分辨率  $> 500$  (ii); 扫描速率为  $0.045 \text{ mV/ms}$ , 质量分辨率  $< 100$  (iii) 的离子运动轨迹, 示于图 4b。可以发现, 使用不同的扫描速率时, 离子从阱中共振激发的时间点是不同的, 对于 iii, 离子可以提前激发, 而对于 i, 由于共振 ac 的扫描速率过低, 导致离子延迟激发, 离子会在阱中心弛豫一段时间, 进而降低离子阱质谱的分辨率<sup>[18]</sup>。综合以上实验和理论模拟对照, 使用扫描 ac 共振激发有利于提高

离子阱质谱的分辨率, 然而, 具体提高的程度需要结合多个样品的检测结果进行量化。理论模拟还发现, 达到最佳 ac 共振激发条件后, 继续增大 ac 的扫描速度对离子阱质谱的信号灵敏度没有显著影响。

### 2.3 进一步实验测试应用

为了进一步证明以上实验和理论模拟的研究成果, 选择了更多的研究对象进行测试, 从而尽量覆盖离子阱质谱的质量范围。选择芬太尼 ( $m/z$  336.37) 和那可汀 ( $m/z$  413.42) 为研究对象, 用甲醇-水溶液 (1 : 1, V/V) 配制  $100 \text{ mg/L}$  的工作溶液, 使用  $0.6 \sim 1.2 \text{ V}$  扫描共振 ac 激发电压, 示于图 5a、5b, 使用恒定的  $1.2 \text{ V}$  共振 ac 激发电压, 示于图 5c、5d。图中  $m/z$  337 是芬太尼结合 1 个质子的分子离子峰  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $m/z$  359 是结合 1 个  $\text{Na}^+$  的质谱峰,  $m/z$  414 是那可汀的分子离子峰  $[\text{M}+\text{H}]^+$ ,  $m/z$  437 是结合 1 个  $\text{Na}^+$  的质谱峰。图 5a~5d 中分别内嵌了分子离子峰的放大图, 并标记出对应的半峰宽, 可以观察到使用扫描共振 ac 激发电压时, 芬太尼和那可汀的分子离子峰的半峰宽分别为 1.05 和 1.14; 而使用恒定的共振 ac 激发电压时, 分子离子峰的半峰宽分别为 1.57 和 1.33。通过以上对比可以证明, 使用扫描 ac 共振激发有利于提高离子阱质

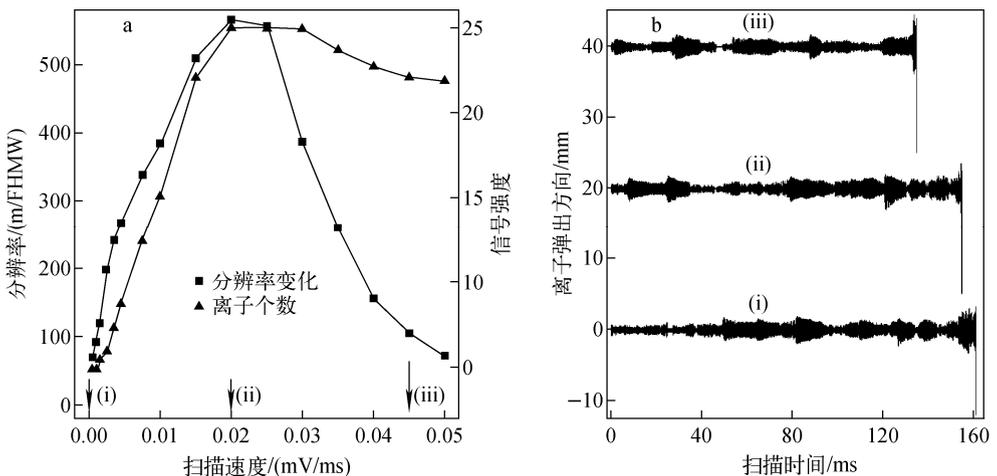
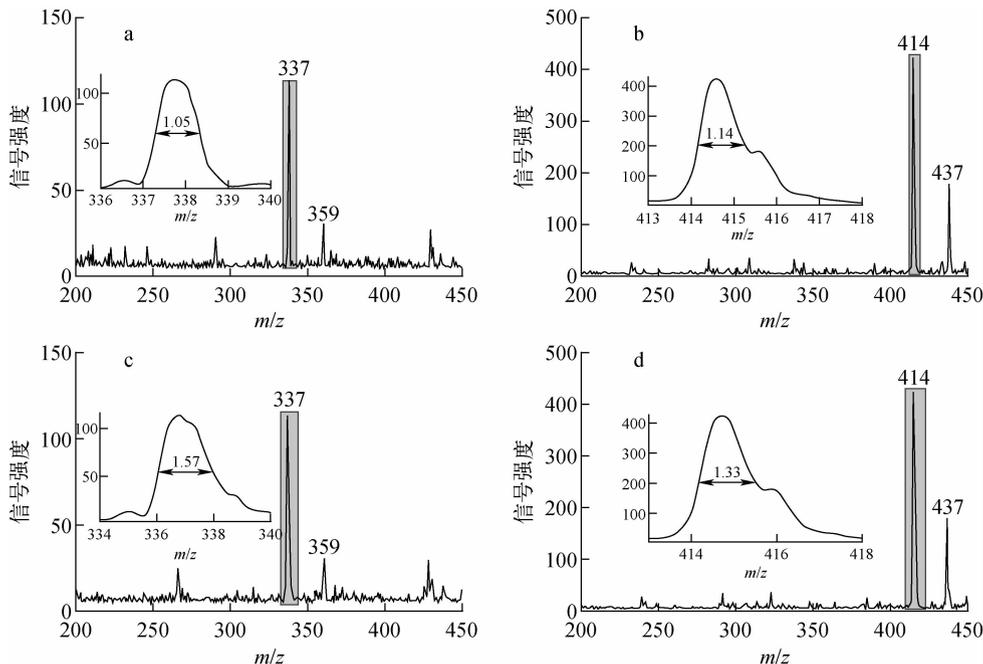


图 4 Simion 固定 ac 电压起始扫描点, 不同扫描速率时离子阱质谱分辨率和离子个数的变化 (a); Simion 模拟的不同扫描 ac 共振电压时离子的运动轨迹 (b)

Fig. 4 Simion simulated the variation of resolution and sensitivity of ion trap mass spectrometry with different scanning rates at fixed initial point of ac resonant voltage (a); Simion simulated the ion trajectories of voltage-scanning ac (b)



注:a. 扫描共振 ac 激发得到的芬太尼质谱图;b. 扫描共振 ac 激发得到的那可汀质谱图;  
c. 恒定共振 ac 激发得到的芬太尼质谱图;d. 恒定共振 ac 激发得到的那可汀质谱图

图 5 不同共振 ac 激发方式下,两种不同目标物的离子阱质谱图

Fig. 5 Ion trap mass spectra of two different targets under different resonant ac ejection modes

谱的分辨率,相比于恒定扫描 ac 共振激发可以减小半峰宽约 30%左右,然而对灵敏度的变化几乎没有太大影响。

### 3 结论

本研究基于自行搭建的小型连续进样接口离子阱质谱平台,利用纳升电喷雾电离源,以利血平为研究对象,首先研究了恒定 ac 共振激发和扫描 ac 共振激发对离子阱质谱分辨率和灵敏度的影响。结果表明,使用扫描共振 ac 激发有利于提高离子阱质谱的分辨率和灵敏度,随后,通过利用 Simion 离子光学证明了扫描共振激发 ac 相比于恒定共振激发 ac 可以防止离子过于提前激发,并且减小对阱中四极场的干扰。进一步的应用实验表明,利用扫描 ac 共振激发相比于恒定 ac 共振激发可将分辨率提高 2 倍以上,灵敏度的影响则没有显著改善。然而,实验中所使用的线性离子阱分辨率还不够高,未来将使用实验室自行设计的高分辨三角离子阱进行测试。同时,将研究扫描共振 ac 相比于恒定共振 ac 时,离子阱中时间串联时,碰撞诱导解离效率的变化。

### 参考文献:

- [1] PAUL W, OSBERGHAUS O, FISCHER E. Forschungsberichte des wirtschaft und verkehrministeriums nordrhein westfalen[J]. Westdeutscher Verlag, Köln and Opladen, 1958: 415.
- [2] DAWSON P H, WHETTEN N R. Ion storage in three-dimensional, rotationally symmetric, quadrupole fields. I. Theoretical treatment[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, 1968, 5: 1-10.
- [3] MARCH R E, TODD J F. Quadrupole ion trap mass spectrometry[M]. John Wiley & Sons: 2005: 165.
- [4] MARCH R E, TODD J F. Practical aspects of trapped ion mass spectrometry, volume IV: theory and instrumentation[M]. CRC Press, 2010.
- [5] HENDRICKS P, DUNCAN J, NOLL R J, OUYANG Z, COOKS R G. Performance of a low voltage ion trap[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2011, 305(1): 69-73.
- [6] TAYLOR N, AUSTIN D E. A simplified toroidal ion trap mass analyzer[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2012, 321: 25-32.

- [7] SCHWARTZ J C, SENKO M W, SYKA J E. A two-dimensional quadrupole ion trap mass spectrometer[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2002, 13(6): 659-669.
- [8] DANG Q, XU F, XIE X, XU C, DING C F. Enhancement of ion activation and collision-induced dissociation by simultaneous dipolar excitation of ions in X- and Y-directions in a linear ion trap[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(11): 5 561-5 568.
- [9] LI X, JIANG G, LUO C, XU F, DING C F. Ion trap array mass analyzer: structure and performance[J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(12): 4 840-4 846.
- [10] JONSCHER K R, YATES J R. The quadrupole ion trap mass spectrometer—a small solution to a big challenge[J]. *Analytical Biochemistry*, 1997, 244(1): 1-15.
- [11] WANG Y, DING C F, XU F, KONENKOV N V, DING H. Linear ion trap mass selectivity with impulse power supply and sinusoidal dipolar excitation[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2016, 30: 2 664-2 670.
- [12] JIANG T, XU Q, ZHANG H, LI D, XU W. Improving the performances of a “brick mass spectrometer” by quadrupole enhanced dipolar resonance ejection from the linear ion trap[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(19): 11 671-11 679.
- [13] SNYDER D T, PULLIAM C J, WILEY J S, DUNCAN J, COOKS R G. Experimental characterization of secular frequency scanning in ion trap mass spectrometers[J]. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2016, 27(7): 1 243-1 255.
- [14] SCHWARTZ J C, SYKA J E, JARDINE I. High resolution on a quadrupole ion trap mass spectrometer[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1991, 2(3): 198-204.
- [15] MOXOM J, REILLY P T, WHITTEN W B, RAMSEY J M. Double resonance ejection in a micro ion trap mass spectrometer[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2002, 16(8): 755-760.
- [16] WILLIAMS J D, COX K A, COOKS R G, McLUCKEY S A, HART K J, GOERINGER D E. Resonance ejection ion trap mass spectrometry and nonlinear field contributions: the effect of scan direction on mass resolution[J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66(5): 725-729.
- [17] XU F, WANG W, JIN L, QIAN B, DING C F. Measurement of the effective electric field radius on digital ion trap spectrometer[J]. *Analyst*, 2021, 146: 3 810-3 817.
- [18] ZHANG Z Y, YUAN G Z, HE Y, QIAN J, ZHANG S G, YAO R J, DING C F, LI X X. Research of unidirectional ion ejection in printed-circuit-board ion trap[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2017, 45(2): 297-302.

(收稿日期:2021-07-24;修回日期:2021-08-15)