

新型行波离轴离子传输器的设计与表征

曾鹏宇¹, 何星亮¹, 郭星¹, 邓辅龙¹, 孙红恩¹,
吴斌¹, 赵忠俊^{1,2}, 段忆翔^{1,2}

(1. 四川大学机械工程学院, 四川 成都 610044; 2. 成都艾立本科技有限公司, 四川 成都 611930)

摘要: 为滤除质谱系统中来自电喷雾电离源(ESI)的大量中性污染物和带电液滴, 提高质谱系统的灵敏度、信噪比和耐用性, 出现了一种基于行波堆叠环的离轴离子传输器。根据其结构特性, 本研究设计了对应的行波射频耦合供电电源及测控系统。采用以太网通讯协议控制现场可编程逻辑门阵列(FPGA)以实现全电路的信号控制和发生, 通过 12 位模数转换器(ADC)和 16 位数模转换器(DAC)实现 8 通道行波幅值的监控, 并设计双平面变压器耦合电路, 在堆叠环上成功实现了行波提供轴向动能的效果。测试了硬件系统在离轴传输结构上的电参数稳定性和精度, 结果表明: 行波电源可控电压范围为 0.1~100 V; 行波电源脉冲频率范围为 0~400 kHz; 直流转直流(DC-DC)直流高压纹波小于 0.03%; 行波高低电压全量程检测绝对误差小于 0.03 V; 行波高低电压控制输出全量程绝对误差小于 0.04 V; 多通道射频峰峰值电压差小于 1 V; 行波上升下降时间均小于 30 ns; 射频和行波波形平滑, 该电源系统能够满足堆叠环离轴传输器的电源设计要求。在粗真空下, 采用利血平离子对离轴结构的性能进行测试, 实验结果为行波堆叠环结构的离子传输和离轴分离提供了基本理解, 对高信噪比质谱系统的研发具有重要价值。

关键词: 质谱; 离轴离子传输器; 耦合电源

中图分类号: O657.63 文献标志码: A 文章编号: 1004-2997(2024)04-0510-09

doi: 10.7538/zpxb.2023.0132

Design and Characterization of a Novel Traveling-wave Off-axis Ion Transmitter

ZENG Peng-yu¹, HE Xing-liang¹, GUO Xing¹, DENG Fu-long¹, SUN Hong-en¹,
WU Bin¹, ZHAO Zhong-jun^{1,2}, DUAN Yi-xiang^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610044, China;

2. Aliben Science & Technology Co., Ltd, Chengdu 611930, China)

Abstract: To enhance the sensitivity, signal-to-noise ratio and durance of electrospray mass spectrometer, an off-axis ion guide combining a traveling-wave (TW) stacked-ring and a shaped ion funnel has been designed, which is capable of filtering out the neutral contaminants and charged droplets entrained in the electrospray plume. According to its structural characteristics, the corresponding TW and radio frequency (RF) coupling power supply and measurement as well as control system were designed. Customizable Ethernet communication protocol was used to control the field-programmable logic gate array (FPGA) for full-circuit signal control and generation, and an

8-channel traveling-wave amplitude monitoring was achieved through a 12-bit analog-to-digital converter (ADC) and a 16-bit digital-to-analog converter (DAC). In addition, dual-plane transformer coupling circuit was designed. The use of traveling wave changed the central reference frame of the RF, achieving the purpose of programmed RF and the effect of TW in the stacked-ring to provide axial kinetic energy. The stability and accuracy of the electrical parameters of the hardware system on the off-axis transmission structure were tested. The results showed that the controllable voltage range of TW power supply is 0.1-100 V and the controlled DC power supply's full range detection and control absolute error are less than 0.04 V. The frequency of TW up to 400 kHz, both rising edge and falling edge are less than 30 ns. Furthermore, the waveforms of TW, RF and post-coupling waveform are sufficiently smooth. The test results also showed that the performance of the power supply and measurement and control system are stable and reliable, and their accuracy and range can satisfy the design requirements. Then, the performance of off-axis structure was tested under rough vacuum using reserpine ions. It was found that the reference voltage difference between the upper and lower traveling-waves (the voltage which the ions were extracted), the voltage of the upper traveling-waves, and the traveling-wave duty cycle of the off-axis ion transmitter have more significant effects on the off-axis transmission of ions than other electrical parameters. The experimental results provide a fundamental understanding of ion transport and off-axis separation of traveling-wave stacked-ring structures, which is valuable for the development of high signal-to-noise mass spectrometry system. In the future, this novel traveling-wave off-axis transmitter and its coupling power supply system will be applied to homemade mass spectrometry instruments. Besides, we will compare the developed device with the mainstream ion transmission devices in the market so as to further improve the device structure and power supply parameters, and deeply explore the role of traveling-wave off-axis transmitter in different ionization sources and different detectors.

Key words: mass spectrometry; off-axis ion transmitter; coupling power supply

电喷雾电离源(ESI)^[1-4]作为一种软电离技术可用于电离极性高、不易气化、热不稳定以及不纯的化合物^[5-7],极大地拓宽了质谱的应用范围^[8],使其成为生物医学领域不可或缺的工具。电喷雾电离质谱(ESI-MS)能将生物大分子电离为多电荷离子,缩小了待测分子的质荷比范围,有效地获取了生物大分子的分子质量及结构信息^[9],广泛应用于蛋白质组学^[10]、代谢组学等领域。在现有的ESI-MS系统中,连接大气压电喷雾电离源和高真空质谱系统的离子传输结构包括多极杆(multipole rod)^[11-12]、仅射频堆叠环离子导向器(RF-SRIG)^[13]、离子漏斗(ion funnel)^[14]、离子透镜(S-LENS)^[15]和行波离子导向器(TWIG)^[16]等。

提高质谱系统的灵敏度、信噪比和使用寿命具有重要意义。传统的多极杆、线性的堆叠环离子导向器(SRIG)和离子漏斗虽然能实现离

子的聚焦传输^[17],但无法滤除来自ESI的中性污染物;而较新颖的V型离子漏斗^[18]、多重离子漏斗^[19]以及弯道四极杆^[20]虽然能利用电场牵引离子离轴传输以阻止中性污染物传入后级,但其本身受污染程度较大,这些均会导致仪器的拆洗频率过高,大大降低其使用寿命。基于行波堆叠环的离轴传输结构StepWave^[21]能够避免上述问题,其采用2种恒定内径的堆叠环上下重叠,重叠处的电极环开口对齐,利用电压差将下环的带电离子从混合气流中提取到上环并传输给后级,而中性污染物及大质量带电液滴线性流出该结构,被泵抽出并丢弃,极大地提高了质谱系统的灵敏度、信噪比,并延长了使用寿命。

行波射频耦合电源作为行波堆叠环离轴传输结构的核心部分,为传输结构内的离子提供振荡电场和轴向动能。本工作将针对行波堆叠环离轴传输器的结构特点和工作特性,设计耦合供

电电源及测控系统。采用自定义以太网通讯协议控制现场可编程逻辑门阵列(FPGA)以实现全电路的信号控制和发生,通过12位多通道模数转换器(ADC)以及4片16位数模转换器(DAC)实现行波幅值的监控,并设计双平面变压器耦合电路,以实现多通道射频和多通道行波信号的叠加耦合。最后,运行整套电源系统,在粗真空环境下测试堆叠环离轴传输结构上不同电参数的变化对离子离轴传输的影响。

1 基本原理

1992年, Gerlich等^[22]设计了仅射频堆叠环电极结构,在相邻的电极上施加幅值相等、相位相反的射频电压,其堆叠环内部会产生1个有效电场,能够径向束缚离子,减少离子在传输路径上的损失。2004年, Giles等^[23]在RF-SRIG的基础上引入脉冲电源^[24],增加了离子在结构内的轴

向动能,大大减少了初始动能较低离子的传输损失,并证明了行波的引入使SRIG具有丰富的功能和巨大的研究潜力。2011年, Waters公司发布StepWave技术,成功实现了堆叠环离轴去污的功能。

在射频上耦合行波类似于定时地在结构内等距依次施加轴向电场,以较小的行波幅值即可实现长距离下为离子提供充足的轴向动能。当2组堆叠环上下重叠对齐放置并开环,就形成了堆叠环的离轴传输器,只需将上下环上的射频中心电压参考基准设置为下大上小,就能够在结构内形成1个向上的电场。在射频径向约束、行波轴向推动以及基准压差纵向迂引的共同作用下,即可成功实现离子的离轴传输。不同质荷比(m/z)离子在离轴传输器中的传输轨迹示于图1,在相同提取电压下, m/z 越大的离子越晚被提取到上环,其仿真参数列于表1。

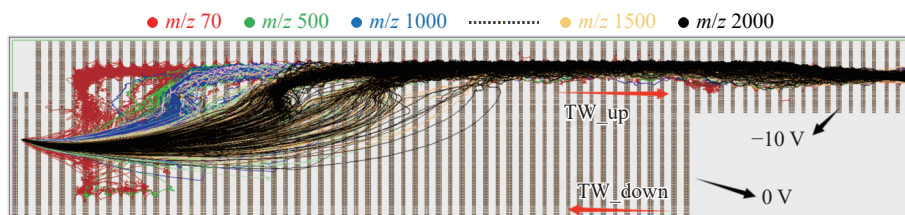


图1 离轴传输器中不同 m/z 离子的传输轨迹

Fig. 1 Trajectories of different m/z ions in the off-axis transmitter

表1 堆叠环离轴传输结构初始测试参数

Table 1 Initial test parameters of stacked ring off-axis transmission structure

参数 Parameter	设置值 Value
工作气压/Pa	260~270
离子源进样流速/(μ L/min)	2
电喷雾离子源喷雾电压/V	3500
毛细管电压/V	28
毛细管加热温度/ $^{\circ}$ C	300
离轴结构射频峰值/V	140
离轴结构射频频率/MHz	1
下环逆行行波组幅值/V	10
上环顺行行波组幅值/V	10
上下环行波基准电压差/V	10
上下环行波频率/kHz	5
行波占比/%	25
法拉第杯偏置电压/V	-4

2 电路部分

耦合供电电源及其测控系统包括FPGA主控电路、耦合电路以及作为负载的行波堆叠环离轴传输结构,其中,耦合电路包含行波电源、射频电源、平面变压器以及给不同模块供电的开关电源网络,其硬件电路结构框图示于图2。

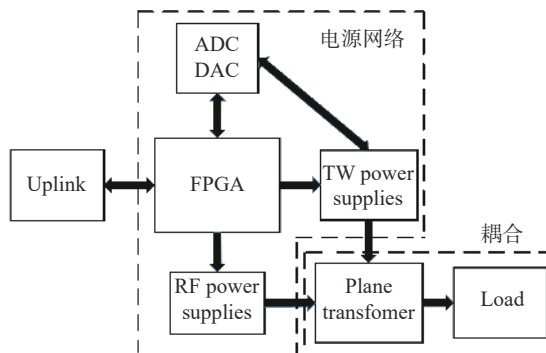


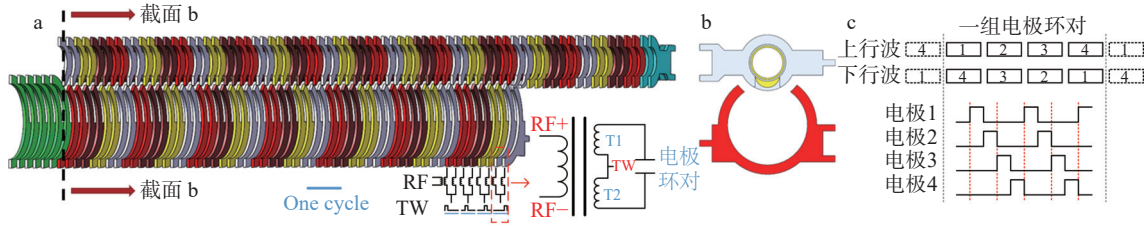
图2 电源系统框图

Fig. 2 Block diagram of the power supply system

2.1 行波堆叠环离轴传输结构

本电源系统应用基于 StepWave 的新型行波离轴传输器, 行波堆叠环离轴传输器的结构细节示于图 3a、3b。以相邻电极环为 1 对, 施加相位相反的射频和占空比为 1/4 的行波, 以 4 对堆叠环为 1 组, 大环和小环分别具有 7 组和 9 组行波, 大环中的前 6 环以及小环的最后 2 环仅施

加具有直流偏置的射频以防止离子反弹。在上环封闭电极区域采用异形离子漏斗, 在保证传输效率的前提下用于聚焦离子, 离子被提取并聚焦的效果示于图 1。图 3a 中颜色相同的堆叠环行波时序相同, 上下环行波电压不同, 行波堆叠环离轴传输结构上下环的行波时序示于图 3c。



注: T1、T2 分别为双平面变压器的次级线圈

图 3 离轴结构的轴向剖面图(a)、开环部分径向剖面图(b)和上下环行波时序(c)
Fig. 3 Axial section (a), radial section of the open-ring portion (b), and upper and lower ring wave timing (c) of the off-axis structure

2.2 FPGA 主控电路

行波堆叠环离轴传输结构的电源系统由 Intel 的 Cyclone IV 系列芯片控制, 数字控制电路由交互供电网络、数据存储模块、通讯接口模块、程序下载模块、数据显示模块以及 FPGA 芯片外围电路等部分组成。采用 Verilog HDL 语言对 FPGA 进行硬件编程, 由上位机发送指令, 下位机的 FPGA 主控芯片首先进行解码, 将命令中各模块需要的数据分别传输给射频控制、行波发生、ADC 采集和 DAC 控制模块; 同时, 频率测量模块和数据处理模块分别将行波的实时频率和 ADC 采集的数据修正校准后传给跨时钟域模块存入双端口随机存取存储器(RAM)中, 等待上机调用, 并采用液晶显示器(LCD)控制模块将电源系统电参数实时显示在 LCD 屏上。

2.3 耦合电路

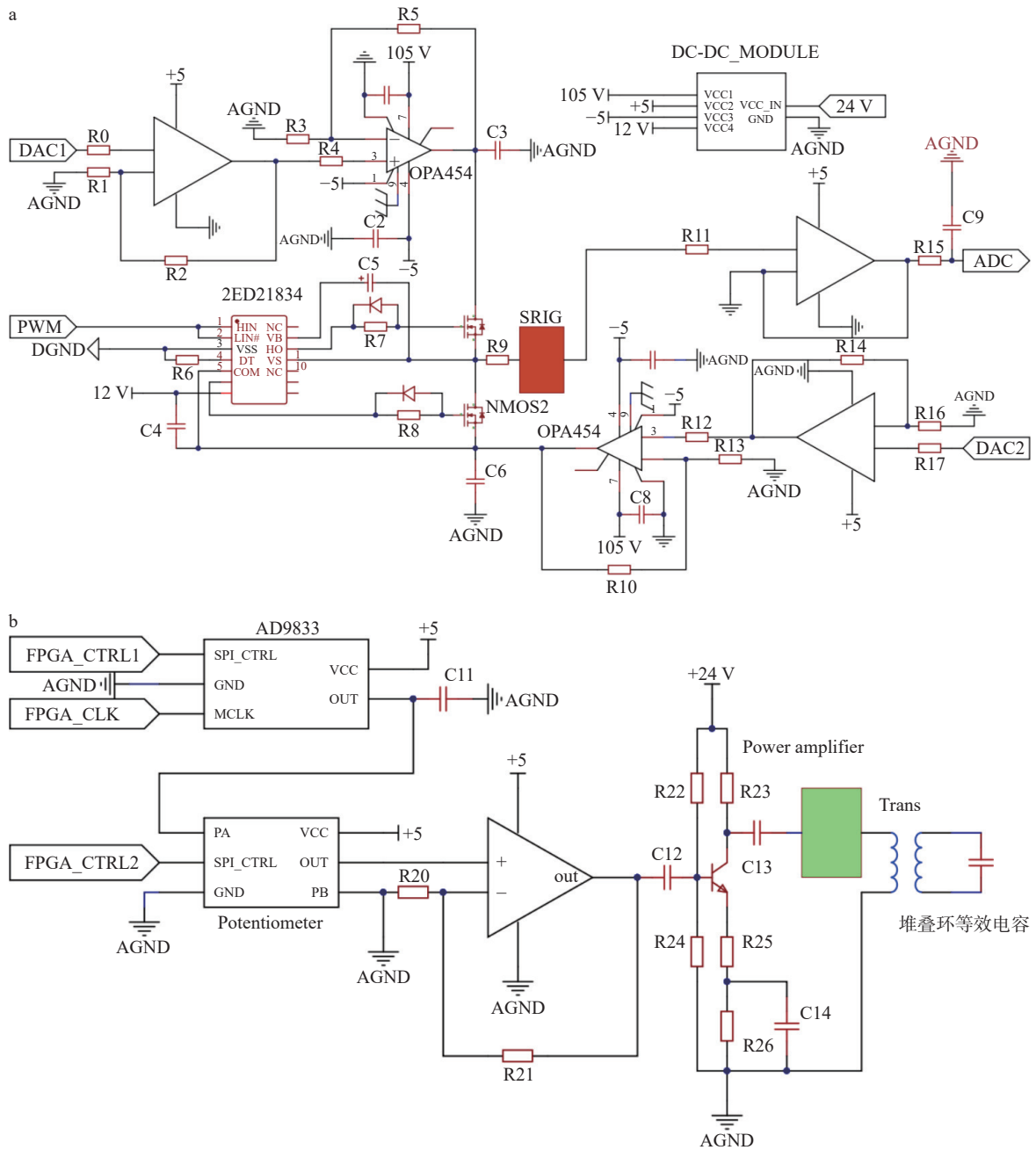
耦合电路主要由行波电路、射频电路以及双平面变压器 3 部分组成。将堆叠环离轴结构看作 1 个电容, 变压器的次级可以看作 1 个电感, 当变压器初级加上射频后, 会在次级产生电感电容(LC)串联谐振, 谐振的参考点为次级线圈的中心, 使用行波改变射频的中心参考基准就能达到程控射频的目的。

行波的实质为周期互补, 频率、占空比、幅值可调的脉冲电源。本设计采用 FPGA 产生 8 通道的频率、占空比可调的脉冲信号, 分 2 组分别

作用于上下堆叠环, 并设计放大电路以实现脉冲幅值的调节。

信号放大部分主要包括死区可控 MOSFET 半桥放大电路、DAC 程控高压电路、ADC 行波高低压检测电路以及直流转直流(DC-DC)开关电源网络, 原理示于图 4a。MOSFET 半桥放大电路的驱动芯片采用英飞凌的 2ED21834, 通过增加死区时间和抑制电阻, 能够达到平滑行波输出的效果。行波的高低电压由 4 片 16 位 DAC 经 2 级运放放大后供应, 采用 DC-DC 开关电路实现了 OPA454 高压运放 105 V 和 -5 V 的双电源供电, 纹波系数均小于 0.03%。行波分量的高低电压检测采用 TI 的 12 位多通道模数转换芯片 ADC128, 本设计将 4 组被测电压分压至监测范围, 并经阻抗匹配、滤波后传输到 ADC 芯片进行间隔采样, 经 FPGA 数字滤波、线性转换和分段线性校准, 实现了 4 通道全量程绝对测量误差小于 0.03 V, 多通道测量无干扰且连续测量无波动, 最大测量范围为 0~125 V。

在堆叠环离子传输结构中, 射频提供离子径向约束的有效势阱。为了形成稳定的离子通道, 射频的峰峰值和频率需与堆叠环尺寸相适应。为满足射频信号的复用性, 设计频率、幅值、相位可调的射频源, FPGA 通过串行外设接口(SPI)协议分别控制直接数字频率合成(DDS)芯片 AD9833 和 8 位数字电位器发生并调幅射频信号, 经运放和三极管分压偏置共射极放大电路进



注: a. 行波测控电路; b. 射频控制电路

图4 部分电源系统电路原理图

Fig. 4 Schematic of part power system circuits

行小信号放大,再经功率放大后接入变压器初级,基本结构示于图4b。

平面变压器是行波电源和射频电源耦合的关键核心,多通道行波和多通道射频的耦合需要满足多路输出波形等幅、漏磁少波形平滑、超高频变压器体积小易集成等要求。本设计采用电路印制板(PCB)作为变压器的走线载体,选用飞磁公司的高频磁芯避免变压器磁饱和,并采用

COMSOL对平面变压器进行电磁和传热仿真,优化线圈布局和层叠结构,最终实现低漏磁下的8通道等幅耦合波形输出。双平面变压器耦合电路原理示于图3a。

3 实验部分

3.1 主要实验装置及平台

实验装置主要有液体进样泵、ESI源、毛细

管常压接口、行波离轴传输结构、法拉第杯、万用表和皮安表,粗真空实验平台示意图示于图5。样品通过 Fusion 100T 注射泵(赛默飞世尔科技公司产品)注入 ESI 源(实验室自制),经离子源电离后,通过内径 0.6 mm 的加热不锈钢毛细管被引入到粗真空腔体,腔体使用 TRP-36 旋片式机械泵(西安双塔真空设备有限公司产品)抽气。大离子流离开加热毛细管常压接口后,通过

离轴传输结构下环,其中带电离子被提取至上环并传输至出口处的法拉第杯(实验室自制),法拉第杯通过 SMA 接口与真空腔体外的 Model-6487 皮安表(美国吉时利仪器公司产品)连接。离子流信号由皮安表测得,分别采用 U1252B 五位半万用表(安捷伦科技有限公司产品)和 MDO3052 示波器(泰克科技有限公司产品)进行耦合电源的性能表征和耦合波形检测。

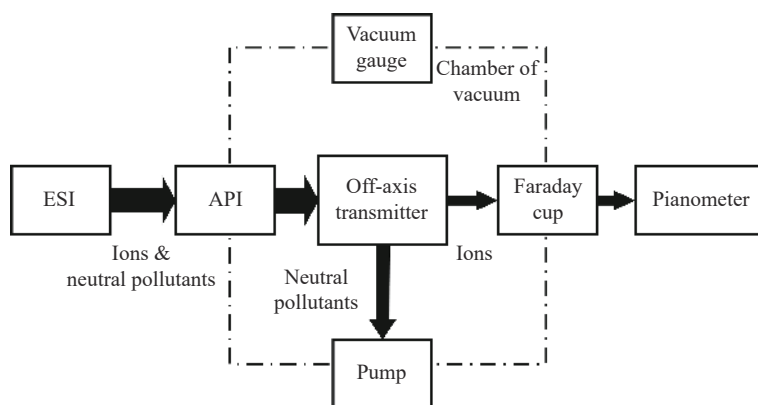


图5 真空验证平台结构

Fig. 5 Structure of vacuum verification platform

3.2 样品制备及实验条件

甲醇(色谱级)、利血平(纯度 99.0%): 美国 Sigma 公司产品; 甲酸(色谱级): 上海安谱公司产品。

称取不少于 10 mg 利血平标准品, 溶于含 0.1%甲酸的甲醇溶液中, 配制成 500 mg/L 储备液。取一定量储备液, 用含 0.1%甲酸的甲醇溶液稀释成 5 mg/L 标准品工作溶液, 作为 ESI 电离样品。实验条件列于表 1。

4 结果与讨论

4.1 电源系统性能表征

Dixit 等^[25]报道, 完美的正弦波和平滑的行波对堆叠环传输离子具有促进作用。本研究采用五位半万用表、泰克示波器和 100 倍衰减探头对电源系统输出的行波波形、射频波形以及耦合波形进行波形质量分析。

射频的中心参考基准由行波控制, 其波形决定了最终耦合在堆叠环上的波形质量。行波的高低电压采用 4 片 16 位 DAC 经 2 级放大后供应, 经进制转换、分段线性校准后能够实现线性输出 0.1~100 V 电压, 线性拟合度为 0.9999。本设计通过增加死区时间保证了行波电路的安全性,

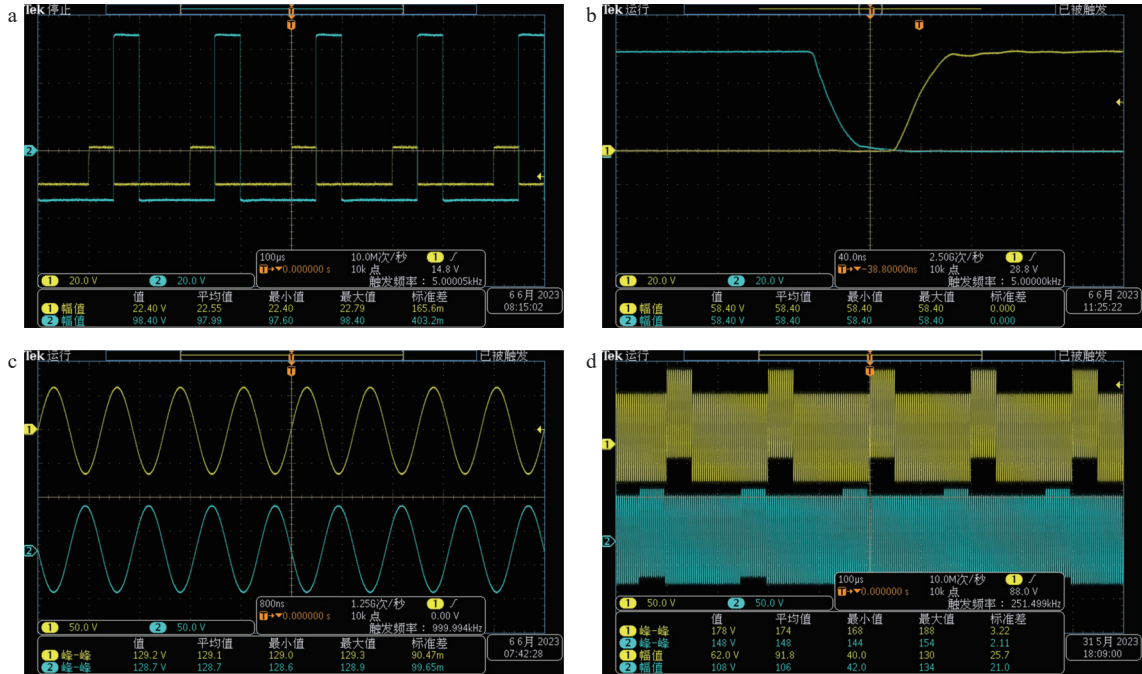
通过在半桥 MOESFET 的栅极设置合适的电阻以缓解悬浮电压的影响, 解决了毛刺和开关振铃问题。行波波形的示于图 6a、6b, 在 40 ns 时基下, 波形平滑, 上升和下降时间均小于 30 ns, 行波高低电压在 0.1~100 V 范围内任意变化时, 波形质量无明显变化。设置输出电压为离轴系统需求电压的最大值 100 V, 进行 12 h 连续输出测量, 最大波动小于 0.03 V。射频信号经小信号和功率放大后, 接入平面变压器初级, 通过调节变压器气隙, 在变压器次级回路上实现 1 MHz 的 LC 串联谐振, 在不同堆叠环电极对的相反电极片上测得不同通道且相位相反的射频波形, 示于图 6c。谐振射频的峰峰值为 128 V, 波形光滑无杂波, 8 通道射频峰峰值偏差小于 1 V 且相位正确, 能够满足行波堆叠环的射频电源要求。8 通道行波和 8 通道射频通过双平面变压器完成叠加耦合, 在行波堆叠环离子传输结构的上下环测得最终耦合波形, 示于图 6d。

4.2 电参数对离子离轴传输效果的影响

通过上位机改变电源系统的电参数, 并使用皮安表监测不同电参数下到达法拉第杯的离子流信号, 采用 5 mg/L 利血平溶液, 利用控制变量法研究行波电参数的变化对离子离轴传输的影

响,探究最佳的电参数值。实验中,固定射频电压峰峰值 140 V,频率 1 MHz,分别探究双行波基差(提取电压)、上行波幅值、下行波幅值、行波频率和占空比对皮安表测得的离子流信号强

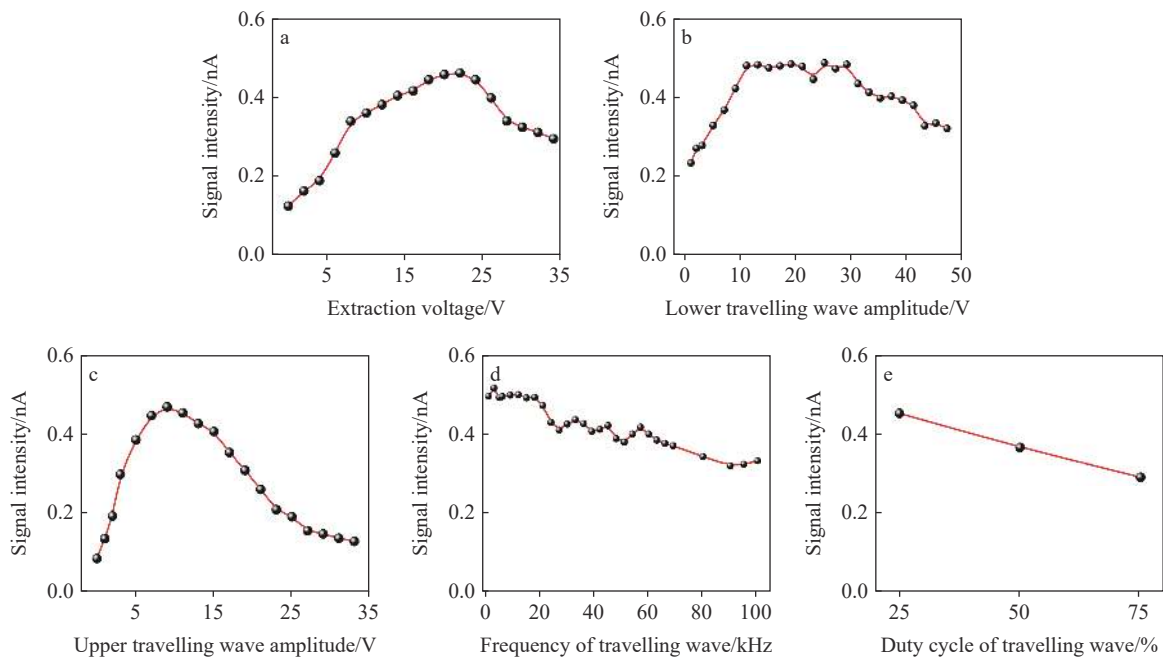
度的影响,除变量外,均使用初始电参数值,列于表 1。当提取电压在 0~34 V 变化时,提取到的离子流信号出现先增后减的变化趋势,示于图 7a,压差超过 22 V 时,电场给离子提供的向上动能



注: a. 离轴结构的上下行波具有不同的高低电压; b. 行波上升波形和下降波形; c. 不同电极对的环上相反极性的射频波形; d. 离轴结构上下环上的耦合波形

图 6 示波器测量波形

Fig. 6 Waveform measured by oscilloscope



注: a. 上下行波低电平的电压差; b. 离轴结构下环的行波幅值; c. 离轴结构上环的行波幅值; d. 上下环的行波频率; e. 上下环的行波占空比

图 7 不同电参数变化下的离子流强度变化趋势

Fig. 7 Trend of ion flow intensity under different electrical parameters

过大,超过射频约束能力,造成离子损失。下行波相对于离子运动方向逆向施加,以防止离子随气流线性流出损失。此外,下行波对离子运动方向具有轴向和向上的径向推动作用。测试结果表明,当下行波幅值在10~30 V变化时,均具有较高的离子流信号强度,示于图7b。当上行波幅值在0~33 V变化时,离子信号强度出现先增后减的趋势,示于图7c,幅值超过15 V后,过大的行波幅值使离子获得的能量过大,挣脱了射频场的径向约束,导致离子损失。当行波频率在1~100 kHz范围变化时,离子流信号强度逐渐减小,但90 kHz后,离子流信号强度微弱提高,示于图7d。经多次实验分析,提出2种可能的原因:1)过高的行波频率会导致离子发生裂解,故出现信号强度微弱提升的现象;2)高频行波导致带电液滴裂解为更微小的带电液滴被提取到上环,使离子流信号强度出现虚假提升。最后,改变行波高电平在电极环上的停留时间(行波占空比),其实质是压缩离子在行波波谷的空间,离子流信号强度随行波占空比的增大而减小,示于图7e。由上述结果可以推测,下行波幅值和行波频率对离子离轴传输的影响权重偏小。

5 结论

为滤除来自ESI源的中性污染物和大质量带电液滴,本研究研制了行波堆叠环离轴传输器及其电源系统,并初步完成了该结构的性能表征。通过上位机改变电参数,实现了电源系统的性能表征,结果表明,耦合电源系统的性能稳定、可靠,精度、量程能够满足设计要求,可以实现耦合波形中行波分量的高低电压、频率、占空比的高精度监控以及射频分量的频率、峰峰值控制。最后,在真空验证平台上探究了耦合电源系统电参数的变化对该结构离子离轴传输的影响,结果表明,上下行波的基准差(提取电压)、上行波幅值、行波占空比均较其他电参数对离子离轴传输有更显著的影响。当提取电压20 V、上行波幅值10 V、下行波幅值10~30 V、行波频率小于20 kHz、占空比25%,且射频峰峰值140 V、频率1 MHz时,该行波堆叠环离轴传输结构对利血平离子具有最佳的离轴传输效果。本研究可为离子传输结构的电源设计提供参考,对高灵敏、高信噪比质谱仪器的研发具有重要价值。

参考文献:

- [1] YAMASHITA M, FENN J B. Negative ion production with the electrospray ion source[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1984, 88(20): 4 671-4 675.
- [2] MENG C K, MANN M, FENN J B. Of protons or proteins[J]. *Zeitschrift Für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1988, 10(2): 361-368.
- [3] FENN J B, MANN M, MENG C K, WONG S F, WHITEHOUSE C M. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules[J]. *Science*, 1989, 246(4 926): 64-71.
- [4] PEI J, HSU C C, ZHANG R, WANG Y, YU K, HUANG G. Unexpected reduction of iminoquinone and quinone derivatives in positive electrospray ionization mass spectrometry and possible mechanism exploration[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2017, 28(11): 2 454-2 461.
- [5] THINIUS M, POLACZEK C, LANGNER M, BRÄKLING S, HAACK A, KERSTEN H, BENTER T. Charge retention/charge depletion in ESI-MS: experimental evidence[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2020, 31(4): 773-784.
- [6] CHEN L C, MANDAL M K, HIRAOKA K. High pressure (>1 atm) electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2011, 22(3): 539-544.
- [7] DU Y, ZHAO F, XING J, LIU Z, CUI M. Stabilization of labile lysozyme-ligand interactions in native electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2023, 34(3): 366-373.
- [8] 卢海艳, 张建勇, 周炜, 魏益平, 陈焕文. 直接获取生物组织内部磷脂类物质的质谱分析方法[J]. *分析化学*, 2016, 44(3): 329-334.
LU Haiyan, ZHANG Jianyong, ZHOU Wei, WEI Yiping, CHEN Huanwen. Direct analysis of phospholipids in biological tissues using internal extractive electrospray ionization mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(3): 329-334(in Chinese).
- [9] DEVINE P W A, FISHER H C, CALABRESE A N, WHELAN F, HIGAZI D R, POTTS J R, LOWE D C, RADFORD S E, ASHCROFT A E. Investigating the structural compaction of biomolecules upon transition to the gas-phase using ESI-TWIMS-MS[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2017, 28(9): 1 855-1 862.

- [10] DUGAN L D, BIER M E. Mechano-spray ionization MS of proteins including in the folded state and polymers[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2022, 33(5): 772-782.
- [11] 黄泽建, 刘广才, 江游, 刘梅英, 朴怡情, 龚晓云, 翟睿, 谢洁, 戴新华, 方向. 小型四极杆质量分析器的设计与性能测试[J]. *分析化学*, 2019, 47(7): 985-991.
HUANG Zejian, LIU Guangcai, JIANG You, LIU Meiyang, PIAO Yiqing, GONG Xiaoyun, ZHAI Rui, XIE Jie, DAI Xinhua, FANG Xiang. Design and performance analysis of a miniature quadrupole mass analyzer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(7): 985-991(in Chinese).
- [12] 贺飞耀, 赵忠俊, 任标, 张超凡, 付玉, 段忆翔. 用于低质荷比离子传输的射频四极杆导向装置的研制[J]. *质谱学报*, 2020, 41(2): 110-117.
HE Feiyao, ZHAO Zhongjun, REN Biao, ZHANG Chaofan, FU Yu, DUAN Yixiang. Development of RF-only quadrupole ion guide for transmission of low mass-to-charge ratio ions[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2020, 41(2): 110-117(in Chinese).
- [13] TOLMACHEV A V, UDSETH H R, SMITH R D. Charge capacity limitations of radio frequency ion guides in their use for improved ion accumulation and trapping in mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(5): 970-978.
- [14] 郭腾, 彭真, 朱辉, 徐丽, 董俊国, 黄正旭, 程平, 周振. 离子漏斗技术及其应用研究进展[J]. *分析化学*, 2019, 47(1): 13-22.
GUO Teng, PENG Zhen, ZHU Hui, XU Li, DONG Junguo, HUANG Zhengxu, CHENG Ping, ZHOU Zhen. Research progress and application of ion funnel technique[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2019, 47(1): 13-22(in Chinese).
- [15] SECOND T P, BLETHROW J D, SCHWARTZ J C, MERRIHEW G E, MACCOSS M J, SWANEY D L, RUSSELL J D, COON J J, ZABROUSKOV V. Dual-pressure linear ion trap mass spectrometer improving the analysis of complex protein mixtures[J]. *Anal Chem*, 2009, 81(18): 7 757-7 765.
- [16] RIGHETTIL, DREOLIN N, CELMA A, McCULLAGH M, BARKNOWITZ G, SANCHO J V, Dall'ASTA C. Travelling wave ion mobility-derived collision cross section for mycotoxins: investigating interlaboratory and interplatform reproducibility[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(39): 10 937-10 943.
- [17] FORT K L, SILVEIRA J A, RUSSELL D H. The periodic focusing ion funnel: theory, design, and experimental characterization by high-resolution ion mobility-mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(20): 9 543-9 548.
- [18] DENG L, CHEN X, LI W, WANG Z, WONG Y E, CHAN T W D. Sensitivity and robustness enhancements by using a V-shape ion funnel in FTICR-MS[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(16): 8 073-8 077.
- [19] PAGE J S, KELLY R T, TANG K, SMITH R D. Ionization and transmission efficiency in an electrospray ionization-mass spectrometry interface[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2007, 18(9): 1 582-1 590.
- [20] ZHOU X, XIONG C, XU G, LIU H, TANG Y, ZHU Z, CHEN R, QIAO H, TSENG Y H, PENG W P, NIE Z, CHEN Y. Potential distribution and transmission characteristics in a curved quadrupole ion guide[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2011, 22(2): 386-398.
- [21] 胡海荣, 肖樟斌. 一种负离子牵引系统: CN209418993U [P]. 2019-09-20.
- [22] CHEUK-YIU N, MICHAEL B, LLYA P, STUART A. In state selected and state-to-state ion-molecule reaction dynamics. Part I. experiment[M]. New York: Wiley, 1992: 1-176.
- [23] GILES K, PRINGLE S D, WORTHINGTON K R, LITTLE D, WILDGOOSE J L, BATEMAN R H. Applications of a travelling wave-based radio-frequency-only stacked ring ion guide[J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, 18(20): 2 401-2 414.
- [24] 李宏, 邓辅龙, 郭星, 吕炎瞳, 岳寒露, 王如新, 杨燕婷, 赵忠俊, 段忆翔. 行波离子迁移谱的行波脉冲电源设计及应用[J]. *质谱学报*, 2022, 43(5): 679-686.
LI Hong, DENG Fulong, GUO Xing, LYU Yantong, YUE Hanlu, WANG Ruxin, YANG Yanting, ZHAO Zhongjun, DUAN Yixiang. Design and application of a traveling wave pulse power supply for traveling wave ion mobility spectrometry[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2022, 43(5): 679-686(in Chinese).
- [25] DIXIT S M, RICHARDSON K, LANGRIDGE D, GILES K, RUOTOLO B T. A novel ion pseudo-trapping phenomenon within traveling wave ion guides[J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2020, 31(4): 880-887.

(收稿日期: 2023-11-28; 修回日期: 2024-01-26)