

含高阶场成分的四极杆电极系统及其性质

王岳东, 肖 育, 陈末华, 王冠军, 丁传凡

(复旦大学化学系激光化学研究所, 上海 200433)

摘要:由 4 根柱状电极组成的四极杆电极系统在射频电源的作用下主要产生以四极电场为主的电场分布。四极电场可以用于离子质量分析、离子存储和离子传输等。理论分析表明, 只有用 4 根双曲面电极组成四极杆电极系统时, 才会产生纯四极场分布; 在其他情况下, 除四极电场外, 还可能会产生六极、八极、十二极、二十极等高阶电场成分。本研究用数值计算的方法, 分析了用 4 根不同直径的圆柱形电极组成的四极杆电极系统的电场分布情况和作为质量分析器时的性能。结果表明: 当用 3 根相等直径和 1 根较大直径的圆柱形电极组成四极杆电极系统时, 可以产生除四极电场外的高阶电场分布, 其高阶场成分主要有六极场(A_3)、八极场(A_4)、十极场(A_5)、十二极场(A_6)、二十极场(A_{10})等; 各种高阶场的含量可以通过改变圆柱形电极的直径, 或使具有较大直径的圆柱形电极偏转一定的角度加以调节; 当四极电场中含有一定量的高阶电场时, 仍可获得较好的质量分辨。含高阶场的四极杆电极系统具有较高的离子传输效率和更好的离子串联质谱分析能力, 具有潜在的实用价值。

关键词:四极杆电极系统; 高阶电场; 质量分辨; 质谱性能

中图分类号: O 657.63 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-2997(2014)03-0203-07

doi: 10.7538/zpxb.youxian.2014.0010

The Quadrupole Rod System with Added Higher Order Fields

WANG Yue-dong, XIAO Yu, CHEN Mo-hua, WANG Guan-jun, DING Chuan-fan

(Department of Chemistry and Laser Chemistry Institute, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: When supplied with radio-frequency power, quadrupole rodset with four cylindrical electrodes mainly produces quadrupole electric field. Quadrupole field can be used for the ion mass analysis, ion storage and ion transmission etc. Theoretical analysis shows that the pure quadrupole field can only be produced by four hyperbolic cross sectional electrodes. In other cases, higher order fields will be produced, such as hexapole, octopole, decapole, dodecapole and so on. Electric field distribution and the performance of the quadrupole rod system which were composed of four cylindrical rods with different diameters were investigated with numerical calculation. The results show that some higher order fields, such as A_3 , A_4 , A_5 , A_6 , A_{10} can be added to the quadrupole field when the quadrupole rod system is composed of three identical rods and one bigger rod, and the quantity of each field can be

收稿日期: 2013-07-10; 修回日期: 2013-11-21

基金项目: 国家“十二五”重大仪器设备专项(2011YQ13004301, 2011YQ06010003, 2011YQ14015006)资助

作者简介: 王岳东(1990~), 男(汉族), 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: wyd1212@foxmail.com

通信作者: 丁传凡(1962~), 男(汉族), 安徽人, 教授, 从事质谱仪器研究与开发。E-mail: cfding@fudan.edu.cn

网络出版时间: 2014-03-24; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/doi/10.7538/zpxb.youxian.2014.0010.html>

adjusted by changing the diameters of the rods, or rotating the bigger rod with some angle. The quadrupole rod system with added higher order fields can still has good mass resolution. And it could also have higher ion transmission efficiency and better tandem mass spectrometry analysis ability, the quadrupole rod system given in this paper will have potential practical value.

Key words: quadrupole mass filter; higher order field; mass resolution; mass spectrometry performance

四极质谱仪是目前使用最广泛的质谱仪器之一,被广泛用于生命科学、化学、地质科学、医药卫生、食品安全、环境科学等各个领域^[1-5]。近年来,由于生命科学,特别是蛋白质组学、代谢组学、新型药物开发、环境保护等领域的快速发展,四极质谱及其相关仪器的研究和开发越来越受到重视^[6-25]。

理论上,用于制造四极质谱仪的 4 根电极应是截面为双曲面的杆型电极,它们应被平行地围绕着一中心对称轴固定^[6-7],其截面示意图示于图 1a。4 根电极截面应满足:

$$(x^2 - y^2) = r_0^2 \quad (1)$$

r_0 为 4 根电极所围成的内接圆半径,即所谓的电场半径。在此情况下,四极杆电极系统在满足方程(2)的射频电源的作用下,将产生理想的四极电场分布:

$$V(x, y) = (U - V_{rf} \cos \Omega t) \quad (2)$$

式中, U 为射频电源的直流电压值; V_{rf} 为射频电源的交流电压值; Ω 为射频电压的角频率, $\Omega = 2\pi f$ 。

离子在四极电场中的运动可用 Mathieu 方程求解,其求解过程文献^[6]已有详细介绍^[6]。求解 Mathieu 方程将得到四极质谱工作原理的

2 个重要参数: a 和 q , 它们的表示式分别为:

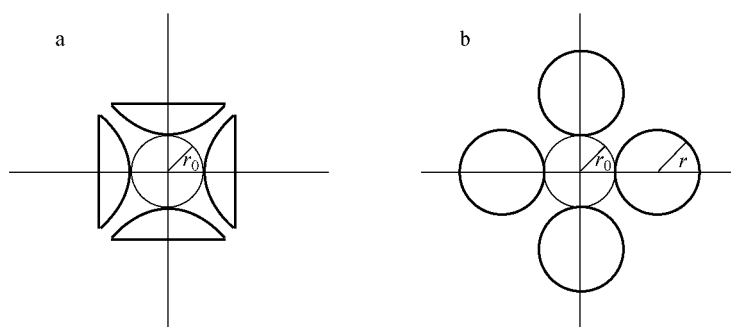
$$a = \frac{8eU}{mr_0^2 \Omega^2} \quad (3)$$

$$q = \frac{4eV}{mr_0^2 \Omega^2} \quad (4)$$

将 a 和 q 作图,即得到所谓的四极电场中离子运动的稳定区图。

对于具有理想四极场分布的理想四极质谱仪,其第 1 稳定区图的顶端近似为一个锐角。因此,从理论上讲,当改变射频电源的直流和交流输出电压比时,可以使扫描线尽可能由第 1 稳定区图顶点通过,此时质量分辨可以是无限大。

实际上,一个具有完美四极场的四极质谱仪是很难制造的。其原因主要有:1)完美四极场要求 4 根电极有完美的双曲面电极结构,因此,需要很高的机械加工工艺和技术;2)完美四极场要求这 4 根电极在组装固定后,具有零误差的平行度,这也是目前的技术水平所达不到的。在实际生产过程中,由于高精度的双曲面电极生产成本很高,且对技术和设备要求严格,故常常使用对机械加工工艺要求较为简单的圆柱形电极杆来代替双曲面电极杆,其截面示意图示于图 1b。



注:a. 4 根双曲面形电极组成的四极杆电极系统; b. 4 根圆柱形电极组成的四极杆电极系统

图 1 四极杆电极系统的截面示意图

Fig. 1 The schematic diagrams of the cross section of quadrupole rod system

有关四极质谱仪的电极形状和电极安置方式对其性能的影响,一直是大家感兴趣的问题^[11-25]。1954年,Dayton等^[8]提出,当圆柱形电极杆的半径 r 与由4根圆柱形电极杆所围成的内切圆半径,即所谓的场半径 r_0 ,满足 $r/r_0=1.148$ 时,四极杆电极系统具有最好的工作状态;1958年,Paul等^[7]提出了另一个比值,即 $r/r_0=1.16$,此值后来被广泛地应用在仪器制造中。Denison^[9]还详细计算了用圆柱形电极时的各种电场分布情况,计算结果表明,当用圆柱形电极取代双曲面电极来建造四极杆系统时,除四极电场外,还有12极场、20极场等高阶场产生,其中12极场是除四极场外所占比例最大的高阶场,20极场次之,其他更高阶场的成分越来越小。

由于用双曲面电极建造的四极杆系统只产生纯粹的四极电场成分,所以大家认为12极场、20极场等高阶场成分是导致四极质谱性能变差的根本原因,进一步的理论计算表明,当 $r/r_0=1.1468$ 时,12极场成分为0。Dawson等^[10]实验证明,当 $r/r_0=1.1468$ 时,四极质谱的性能比 $r/r_0=1.16$ 时更好,此实验还表明,12极场成分将影响四极质谱仪的质量分辨和其他性能。更精确的计算证明,当 $r/r_0=1.14511$ 时,12极场成分为0。

Gibson等^[11-12]认为,尽管12极场成分所占比例最大,造成的影响也最大,但其他更高阶场成分的总和也可能产生更大的影响。在用数值计算的方法详细地研究了各种 r/r_0 时,所得到的质谱峰高度、质谱峰形状和质谱峰峰尾变化后,他们认为, r/r_0 为1.12~1.13时,四极质谱的性能最佳。

Douglas等^[13]用理论计算的方法进一步研究了12极场和20极场成分对四极质谱性能的影响。他们认为, $r/r_0=1.13$ 时,四极质谱的性能最好,其理由是,当 $r/r_0=1.13$ 时,12极场成分 $A_6=1.00\times 10^{-3}$,20极场成分 $A_{10}=-2.44\times 10^{-3}$,这两种高阶场成分大小几乎相等,但符号相反,因此它们对四极质谱性能的影响将相互抵消。

近年来,随着质谱学研究工作的不断深入,人们对高阶场作用的认识又有了新的进展。

Douglas等^[14-18]发现,高阶场成分的存在有时不仅不会损害四极质谱的质量分辨能力,还会进一步改善四极质量分析器的离子传输效率和提高四极质谱的串联质谱分析水平。

本工作用理论计算的方法,分析用4根不同直径的圆柱形电极组成的四极杆电极系统的电场分布情况,并讨论其作为质量分析器时的性能。通过进一步的计算,证实本工作给出的四极杆电极系统具有同时获得高质量分辨,高离子传输效率和离子串联质谱分析功能的可能性。

1 计算方法

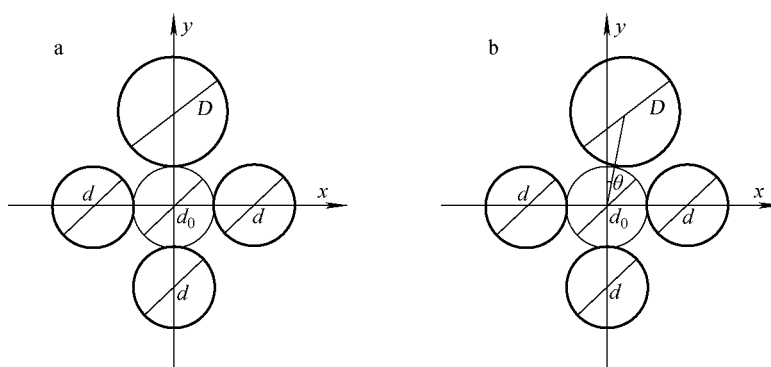
1.1 四极杆电极系统的组成

本工作给出的两种四极杆电极系统的结构示于图2。在图2a中,四极杆电极系统由两种不同直径的电极杆组成,其中3根电极杆具有完全相等的直径 d ,另外一根电极杆具有较大的直径 D ,4根电极杆平行地分布在 x 轴与 y 轴上,并合围成直径为 d_0 的内切圆。同时,在该系统中, d 与四极杆电极系统的内切圆直径(或称之为场半径) d_0 相同。在计算过程中,通过逐渐改变大杆的直径 D ,或改变两种杆子直径的比值,即 D/d 值,分别计算四极杆电极系统内部的电场分布。

本工作给出的另一种四极杆电极系统的结构示于图2b。与第1种情况不同的是,直径较大的电极杆此时将偏离 y 轴一定的角度,因此,在计算过程中可以改变两个参数:一是固定杆子直径 D ,改变杆子与 y 轴的偏转角度 θ ;二是固定杆子与 y 轴的偏转角度 θ ,但逐渐改变直径 D 。在上述两种情况下,可以分别计算出四极杆电极系统内部的电场分布,研究不同情况下四极杆质量分析器的性能变化。

1.2 计算方法

首先根据 D/d 值以及 θ 大小,可以计算出四极杆质量分析器的多极场系数,然后采用边缘点计算方法,通过已知的多极场系数模拟计算得到各种情况下四极杆质量分析器的质谱图计算结果,从而直观的反映出四极质量分析器的性能变化。详细的计算方法和过程可参见文献[11-16],这里不再赘述。



注:a. 3个相同直径的圆柱形杆和一个较大直径的圆柱形杆所组成的四极电极系统;
b. 将较大直径的圆柱形杆偏转一定的角度后组成的四极电极系统

图 2 四极杆电极系统的构造方法示意图

Fig. 2 The assembly of the quadrupole rod system

2 结果与讨论

2.1 电场分布

图 2a 所示的四极杆电极系统的多极场分布情况列于表 1。在本工作中,分别选取直径比 D/d 值为 1.0、1.1、……2.0,计算多极场成分的分布情况(D/d 不宜太大,否则直径较大与直径较小的电极杆之间距离会很近,这样在实际应用中容易发生电击穿,故未考虑 D/d 大于 2.0 时的情况)。

由表 1 可知,当 4 根大小不等的四极杆按图 1a 所示的方法组成四极杆电极系统时,它们在射频电源的作用下,可以产生的电场主要为:四极场(A_2)、八极场(A_4)、十二极场(A_6)、十六极场(A_8)、二十极场(A_{10}),并且随着 D/d 的增大,四极场(A_2)、八极场(A_4)增大,十二极场(A_6)和十六极场(A_8)减小,但是总的高阶场成分含量增大。

图 2b 所示的四极杆电极系统的多极场分布情况列于表 2。其具体参数为: $\theta=5^\circ$, D/d 值分别为 1.0、1.1、……1.5(由于存在 θ 偏角,为避免直径较大与直径较小的电极杆距离过近,故只考虑了 D/d 从 1.0 变化到 1.5 的情况)。

由表 2 可知,当 $\theta=5^\circ$ 时,四极杆电极系统所产生的电场包括了从四极场(A_2)到二十极场(A_{10})之间的各种高阶场,其中四极场(A_2)、八极场(A_4)、十四极场(A_7)随 D/d 的增大而增大,而六极场(A_3)、十极场(A_5)、十二极场(A_6)、二十极场(A_{20})随 D/d 的增大而减小,总的高阶场成分含量增大。经计算可知,当固定 θ 为 $1^\circ\sim 10^\circ$ 的其他值时,多极场的分布随 D/d 的变化呈现与表 2 相似的规律。

当 $D/d=1.2$, θ 分别为 $0^\circ, 1^\circ, \dots, 10^\circ$ 时,图 2b 所示的电极系统内部多极场的分布情况列于表 3。

表 1 不同 D/d 情况下,各种多极场分布情况

Table 1 The electric field distributions at different D/d

D/d	A_2	A_4	A_6	A_8	A_{10}
1.0	9.92×10^{-1}	0.00	1.04×10^{-2}	0.00	-2.12×10^{-3}
1.1	9.94×10^{-1}	4.73×10^{-3}	8.63×10^{-3}	2.54×10^{-4}	-2.19×10^{-3}
1.2	9.96×10^{-1}	8.86×10^{-3}	7.16×10^{-3}	3.93×10^{-4}	-2.23×10^{-3}
1.3	9.97×10^{-1}	1.25×10^{-2}	5.93×10^{-3}	4.53×10^{-4}	-2.25×10^{-3}
1.4	9.98×10^{-1}	1.57×10^{-2}	4.88×10^{-3}	4.58×10^{-4}	-2.25×10^{-3}
1.5	9.99×10^{-1}	1.86×10^{-2}	3.99×10^{-3}	4.27×10^{-4}	-2.24×10^{-3}
1.6	1.00	2.12×10^{-2}	3.22×10^{-3}	3.69×10^{-4}	-2.23×10^{-3}
1.7	1.00	2.36×10^{-2}	2.55×10^{-3}	2.94×10^{-4}	-2.2×10^{-3}
1.8	1.00	2.57×10^{-2}	1.96×10^{-3}	2.07×10^{-4}	-2.21×10^{-3}
1.9	1.00	2.77×10^{-2}	1.44×10^{-3}	1.12×10^{-4}	-2.19×10^{-3}
2.0	1.00	2.95×10^{-2}	9.75×10^{-4}	1.28×10^{-5}	-2.18×10^{-3}

表 2 $\theta=5^\circ$ 时,不同 D/d 情况下,多极场分布情况

Table 2 The electric field distributions at different D/d when $\theta=5^\circ$

D/d	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
1.0	9.90×10^{-1}	3.83×10^{-2}	3.92×10^{-3}	-7.61×10^{-3}	8.97×10^{-3}	-1.07×10^{-4}	3.97×10^{-5}	1.32×10^{-4}	-1.99×10^{-3}
1.1	9.91×10^{-1}	3.78×10^{-2}	8.55×10^{-3}	-6.50×10^{-3}	7.40×10^{-3}	-7.25×10^{-4}	1.57×10^{-4}	2.55×10^{-4}	-2.02×10^{-3}
1.2	9.93×10^{-1}	3.74×10^{-2}	1.27×10^{-2}	-5.52×10^{-3}	6.08×10^{-3}	-1.23×10^{-3}	1.89×10^{-4}	3.24×10^{-4}	-2.03×10^{-3}
1.3	9.94×10^{-1}	3.69×10^{-2}	1.64×10^{-2}	-4.65×10^{-3}	4.97×10^{-3}	-1.64×10^{-3}	1.63×10^{-4}	3.56×10^{-4}	-2.04×10^{-3}
1.4	9.95×10^{-1}	3.65×10^{-2}	1.99×10^{-2}	-3.90×10^{-3}	4.03×10^{-3}	-1.98×10^{-3}	7.73×10^{-5}	3.62×10^{-4}	-2.03×10^{-3}
1.5	9.96×10^{-1}	3.62×10^{-2}	2.30×10^{-2}	-3.21×10^{-3}	3.22×10^{-3}	-2.26×10^{-3}	-1.89×10^{-5}	3.50×10^{-4}	-2.20×10^{-3}

表 3 $D/d=1.2$ 时,多极场分布随 θ 的变化规律

Table 3 The electric field distributions at different θ when $D/d=1.2$

θ	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	A_9	A_{10}
0°	9.96×10^{-1}	0	9.01×10^{-3}	0	7.11×10^{-3}	0	4.15×10^{-4}	0	-2.23×10^{-3}
1°	9.95×10^{-1}	7.52×10^{-3}	9.16×10^{-3}	-1.18×10^{-3}	7.07×10^{-3}	-2.18×10^{-4}	4.06×10^{-4}	7.31×10^{-5}	-2.22×10^{-3}
2°	9.95×10^{-1}	1.50×10^{-2}	9.61×10^{-3}	-2.34×10^{-3}	6.94×10^{-3}	-4.43×10^{-4}	3.81×10^{-4}	1.44×10^{-4}	-2.20×10^{-3}
3°	9.95×10^{-1}	2.25×10^{-2}	1.03×10^{-2}	-3.46×10^{-3}	6.73×10^{-3}	-6.82×10^{-4}	3.38×10^{-4}	2.11×10^{-4}	-2.16×10^{-3}
4°	9.94×10^{-1}	3.00×10^{-2}	1.14×10^{-2}	-4.53×10^{-3}	6.44×10^{-3}	-9.41×10^{-4}	2.75×10^{-4}	2.72×10^{-4}	-2.10×10^{-3}
5°	9.93×10^{-1}	3.74×10^{-2}	1.27×10^{-2}	-5.52×10^{-3}	6.08×10^{-3}	-1.23×10^{-3}	1.89×10^{-4}	3.24×10^{-4}	-2.03×10^{-3}
6°	9.92×10^{-1}	4.47×10^{-2}	1.43×10^{-2}	-6.41×10^{-3}	5.66×10^{-3}	-1.55×10^{-3}	7.93×10^{-5}	3.65×10^{-4}	-1.95×10^{-3}
7°	9.91×10^{-1}	5.19×10^{-2}	1.62×10^{-2}	-7.21×10^{-3}	5.17×10^{-3}	-1.90×10^{-3}	-5.89×10^{-5}	3.92×10^{-4}	-1.86×10^{-3}
8°	9.89×10^{-1}	5.91×10^{-2}	1.83×10^{-2}	-7.87×10^{-3}	4.64×10^{-3}	-2.30×10^{-3}	-2.29×10^{-4}	4.01×10^{-4}	-1.77×10^{-3}
9°	9.87×10^{-1}	6.62×10^{-2}	2.07×10^{-2}	-8.39×10^{-3}	4.08×10^{-3}	-2.73×10^{-3}	-4.33×10^{-4}	3.88×10^{-4}	-1.66×10^{-3}
10°	9.85×10^{-1}	7.32×10^{-2}	2.34×10^{-2}	-8.76×10^{-3}	3.49×10^{-3}	-3.21×10^{-3}	-6.77×10^{-4}	3.56×10^{-4}	-1.56×10^{-3}

由表 3 可知,当 $D/d=1.2$ 时,第 2 种四极杆电极系统产生的电场中,六极场(A_3)、八极场(A_4)、十极场(A_5)、十四极场(A_7)随 θ 的增大而增大,而四极场(A_2)、十二极场(A_6)、二十极场(A_{10})都随 θ 的增大而减小,总的高阶场成分含量增大。当 D/d 为 1.0~1.5 之间的其他定值时,多极场分布呈现相同的规律。

综上所述,在成分含量较高的几种多极场中(A_2, A_3, A_4, A_5, A_6), A_2, A_4 随 D/d 的增大而增大, A_3, A_5, A_6 随 D/d 的增大而减小; A_3, A_4, A_5 随 θ 的增大而增大, A_2, A_6 随 θ 的增大而减小。总的多极场成分含量随 D/d 的增大以及 θ 的增大都表现出增大的趋势。

2.2 质谱与质量分辨

为了进一步研究高阶场成分对四极杆质量分析器质量分辨能力的影响,选取本工作给出的四极杆组成方式,分别计算了所对应的多极场分布情况下的质谱图,考察了多极场对质量分辨的

影响。第 1 种四极杆电极系统在不同 D/d 条件下可以获得的质谱图计算结果示于图 3。

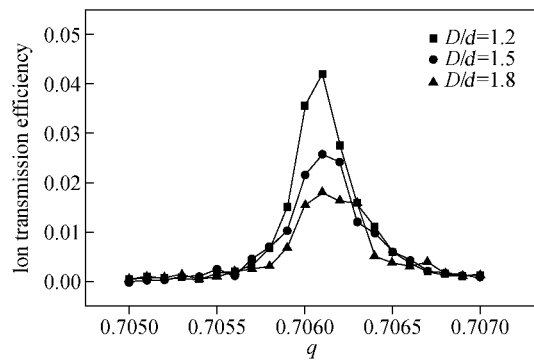


图 3 不同 D/d 条件下获得的质谱图计算结果
Fig. 3 The simulations of mass spectroscopy at different D/d

由图 3 可见, $D/d=1.2$ 时,在离子通过率高于 4% 的情况下,四极质量分析器的质量分辨能力(可达约 2 300)和质谱峰的峰型都较好;

$D/d=1.5$ 时,在离子通过率约为 2.5% 的情况下,四极质量分析器的质量分辨能力(约为 2 200 左右)略有下降,并且质谱峰的峰形变差; $D/d=1.8$ 时,在离子通过率约为 2% 的情况下,四极质量分析器的质量分辨能力明显变差,且质谱峰的顶部不能形成一个锐角,峰形较差。

综上所述,在第 1 种四极杆电极系统中,当改变四极杆系统中一根电极的直径时,可以使四极杆电极系统产生除四极场外的多极场成分,且高阶场成分的含量可以用改变电极直径的方法加以调节。在一定的多极场成分存在下,四极杆电极系统仍然可以有很好的质量分辨能力,但随着 D/d 的增大,四极质量分析器的质量分辨能力降低,质谱峰的峰形恶化。在 $D/d < 1.5$ 时,四极质量分析器内部的高阶场成分虽然对四极质谱的质量分辨能力产生影响,但仍然可以达到 1 000 以上,且质谱峰的峰形也可以接受,也就是说,这种情况下的四极杆电极系统仍然可以作为质量分析器使用。

$D/d=1.2$ 时,第 2 种四极杆电极系统在不同 θ 条件下所获得的质谱图计算结果示于图 4。

由 $D/d=1.2$ 的情况下 θ 等于其他值时的质谱图计算结果,结合图 4,可以看出,当 $D/d=1.2$ 时, $\theta < 6^\circ$ 的偏转不会对四极质量分析器的质量分辨能力和谱峰的峰形产生破坏性的损害,在 $\theta=4^\circ$ 时,四极质量分析器的峰形最好,质量分辨能力最高,约为 2 400。 $\theta > 6^\circ$ 的偏转角度会极大的破坏四极质量分析器的质量分辨能力,峰形顶部圆弧形。由于目前绝大多数商用四极质谱的质量分辨都在 2 000 左右,甚至在 1 000 以内,故本工作给出的四极杆电极系统是可以满足实际应用的需要。

综上所述,在第 2 种四极杆电极系统中,可以通过选择 4 根电极的直径比例,并结合电极杆的偏转角度获得质量分辨良好的四极质量分析器。

3 小结

本工作设计了 2 种不同的四极杆电极系统,并从理论上研究了用 4 根不同直径的圆柱形电极组成的四极杆电极系统的电场分布情况及其作为质量分析器时的质谱分辨性能。结果表明:1)当用 3 根相等直径的圆柱形电极和一根较大直径的圆柱形电极组成四极杆电极系统时,可以

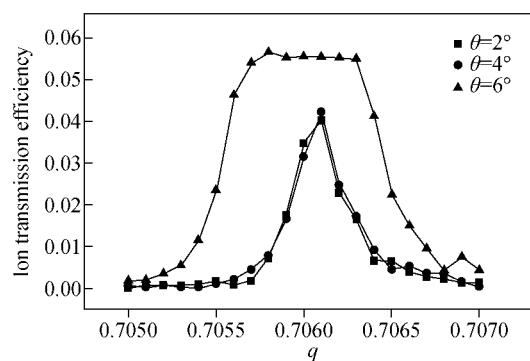


图 4 $D/d=1.2$,不同 θ 条件下四极质量分析器的质谱图计算结果

Fig. 4 The simulations of mass spectroscopy at different θ when $D/d=1.2$

产生除四极电场外的高阶电场分布,其高阶场成分主要有六极场(A_3)、八极场(A_4)、十极场(A_5)、十二极场(A_6)、二十极场(A_{10})等。四极杆电极系统中的高阶场分布可以通过调节电极的直径比例和具有较大直径的电极的偏转角度加以改变,以获得具有较好质谱性能的四极杆质量分析器;2)当四极电场中含有一定量的高阶电场时,仍然可以获得高于 2 000 的质量分辨能力,能满足大多数气相色谱-四极杆质谱联用仪器和液相色谱-质谱联用仪器的要求。此外,由于含高阶场的四极电极系统具有较高的离子传输效率和更好的离子串级质谱分析能力,本工作给出的四极杆电极系统将具有潜在的实用价值。

参考文献:

- [1] AEBERSOLD R, MANN M. Mass spectrometry-based proteomics [J]. Nature, 2003, 422: 198-207.
- [2] KASSEL D B. Combinatorial chemistry and mass spectrometry in the 21st century drug discovery laboratory[J]. Chem Rev, 2001, 101(2): 255-268.
- [3] RICHARDSON S D. Mass spectrometry in environmental sciences[J]. Chem Rev, 2001, 101(2): 211-254.
- [4] HOFSTADLER S A, GRIFFEY R H. Analysis of noncovalent complexes of DNA and RNA by mass spectrometry[J]. Chem Rev, 2001, 101(2): 377-390.
- [5] MANN M, HENDRICKSON R C, PANDEY A. Analysis of proteins and proteomes by mass spec-

- trometry [J]. *Annu Rev Biochem*, 2001, 70: 437-473.
- [6] DAWSON P H. *Quadrupole mass spectrometry and its applications*[M]. Elsevier; Amsterdam, 1976.
- [7] PAUL W, REINHARD H P, VONZAHN U. Das elektrische massenfilter als massenspektrometer und isotopentrenner[J]. *Zeitschrift Fur Physik*, 1958, 152(2): 143-182.
- [8] DAYSON I E, SHOEMAKER F C, MOZLEY R F. The measurement of 2-dimensional fields 2. study of a quadrupole magnet[J]. *Rev Sci Instru*, 1954, 25(5): 485-489.
- [9] DENISON D R. Operating parameters of a quadrupole in a grounded cylindrical housing[J]. *J Vac Sci Technol*, 1971, 8(1): 266-269.
- [10] DAWSON P H, WHETTEH N R. Non-linear resonances in quadrupole mass spectrometers due to imperfect fields; II. the quadrupole mass filter and the monopole mass spectrometer[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1969, 3(1/2): 1-12.
- [11] GIBSON J R, TAYLOR S. Prediction of quadrupole mass filter performance for hyperbolic and circular cross section electrodes[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2000, 14: 1 669-1 673.
- [12] GIBSON J R, TAYLOR S. Numerical investigation of the effect of electrode size on the behavior of quadrupole mass filters[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2001, 15(20): 1 960-1 964.
- [13] DOUGLAS D J, GLEBOVA T A, KONENKOV N V, et al. Spatial harmonics of the field in a quadrupole mass filter with circular electrodes [J]. *Technical Physics*, 1999, 44 (10): 1 215-1 219.
- [14] SUDAKOV M, DOUGLAS D J. Linear quadrupoles with added octopole fields[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2003, 17 (20): 2 290-2 294.
- [15] DING C F, KONENKOV N V, DOUGLAS D J. Quadrupole mass filters with octopole fields[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2003, 17(22): 2 495-2 502.
- [16] DOUGLAS D J, KONENKOV N V. Rapid commun. Influence of the 6th and 10th spatial harmonics on the peak shape of a quadrupole mass filter with round rods[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2002, 16: 1 425-1 431.
- [17] 肖育, 丁传凡. 十极场成分对四极质谱性能的影响[J]. *质谱学报*, 2010, 31(5): 270-275. XIAO Yu, DING Chuanfan. The effect of higher order multipole fields on the property of quadrupole mass filter [J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2010, 31(5): 270-275 (in Chinese).
- [18] DU Z H, DOUGLAS D J, GLEBOVA T, et al. Peak structure with a quadrupole mass filter operated in the third stability region[J]. *Int J Mass Spectrom*, 2000, 197(1/2/3): 113-121.
- [19] DING L, SUDAKOV M, BRANCIA F L, et al. A digital ion trap mass spectrometer coupled with atmospheric pressure ion sources [J]. *J Mass Spectrom*, 2004, 39(5): 471-484.
- [20] SUDAKOV M, KONENKOV N V, DOUGLAS D J, et al. Excitation frequencies of ions confined in a quadrupole field with quadrupole excitation [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2000, 11(1): 10-18.
- [21] REUBEN A J, SMITH G B, MOSS P, et al. Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1996, 154(1/2): 43-59.
- [22] SHERETOV E P, GUROV V S, KOLOTILIN B I. Modulation parametric resonances and their influence on stability diagram structure[J]. *Int J Mass Spectrom*, 1999, 184(2/3): 207-216.
- [23] DU Z H, DOUGLAS D J. Peak splitting with a quadrupole mass filter operated in the second stability region [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1999, 10(12): 1 263-1 270.
- [24] TITOV V V. Detailed study of the quadrupole mass analyzer operating within the first, second, and the third (intermediate) stability regions. II. Transmission and resolution[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1998, 9(1): 70-87.
- [25] TITOV V V. Detailed study of the quadrupole mass analyzer operating within the first, second, and the third (intermediate) stability regions. I. Transmission and resolution[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1998, 9(1): 50-69.