DOI : 10. 11895/j. issn. 0253-3820. 160455

# 《 仪器装置与实验技术

## 半圆弧面线性离子阱性能优化的模拟研究

袁广洲 张在越 钱 洁 张曙光 姚如娇 何 洋 李晓旭<sup>\*</sup>

(苏州大学机电工程学院,苏州 215021)

摘 要 半圆弧面线性离子阱具有电极结构简单、便于加工和安装精度高等优点。为进一步提升半圆弧面线 性离子阱的分析性能 本研究在实验室原有半圆弧面线性离子阱的基础上提出了一种四面开槽的半圆弧面 线性离子阱,并对其电极半径与场半径之比  $r/r_0$  以及离子出射方向上电极的"拉伸"距离进行了优化。模拟 结果表明:当 $r/r_0=5:5$  离子出射方向上的电极向外"拉伸"0.8~1.2 mm 时,离子阱的性能有较大提升,尤其 是"拉伸"距离为 0.9 mm 时所得质量分辨率最高,当扫描速率为 409 Da/s 时,m/z=609 Da 的离子质量分辨 率可达到 6264 ( $M/\Delta M$ , FWHM)。作为对比,本研究同时对双曲面线性离子阱的性能进行了仿真优化,结果 表明,经过优化后的半圆弧面线性离子阱的性能可与双曲面线性离子阱相媲美。

关键词 半圆弧面线性离子阱;理论模拟;质量分辨率;"拉伸"距离

1 引 言

作为质谱仪的核心部件 离子阱质量分析器因其结构简单、对真空要求低、可实现多级质谱分析<sup>[1]</sup> 并且适用于小型化质谱仪<sup>[2]</sup>而受到广泛应用。

常见的离子阱分为三维离子阱<sup>[3]</sup>和线性离子阱<sup>[4]</sup>。三维离子阱由 Paul 等人提出 其离子捕获效率 较低、存储容量较小容易产生空间电荷效应<sup>[5]</sup> Schwartz 等提出的线性离子阱 (Linear ion trap, LIT)<sup>[4]</sup>, 与三维离子阱相比,其离子捕获效率高、离子储存容量大,不易产生空间电荷效应。上述两种离子阱的 电极均采用双曲面结构,增加了其加工和装配难度。因此,简化电极结构的离子阱成为近年来质谱领域 的研究热点之一。

Wells 等报道的一种圆柱形离子阱 (Cylindrical ion trap, CIT)<sup>[6]</sup> 改变了传统三维离子阱的双曲面结构 降低了加工和安装难度 Xiao 等报道的三角形电极离子阱 (Triangular electrode linear ion trap, TeLIT)<sup>[7]</sup> 由 4 个包含离子引出槽的三角柱状电极和 2 个平板端盖电极构成,实验结果表明,TeLIT 的分析性能优于 CIT;本课题组在此基础上对 TeLIT 的几何结构进行了优化,进一步提升了 TeLIT 的性能<sup>[8]</sup>。但是,由于电极简化引起的内部电场畸变,由此导致 TeLIT 的分析性能大大低于传统双曲面线性离子阱。

Douglas 等<sup>[9]</sup>对圆柱面线性离子阱进行了模拟研究,主要对其电极半径和场半径的比值 ( $r/r_0$ )进行 了优化。但是,其建立的离子阱模型圆柱形电极上未开设离子引出槽,无法实现离子径向出射的研究。 本课题组设计了一种半圆弧面线性离子阱 (Half round rod electrodes linear ion trap, HreLIT)<sup>[10]</sup>,由4个 半圆柱面电极和2个端盖电极组成。实验结果表明,HreLIT的质量分辨率可达4350,明显优于 CIT 和 TeLIT 等其它简化电极结构的离子阱。

尽管 HreLIT 的实验结果已相对较优,但是相对于传统双曲面线性离子阱其分析性能仍有较大差距,并且 HreLIT 也未经过系统优化。在 HreLIT 的前期研究基础上,本研究借鉴 TeLIT 4 个电极均开设离子引出槽的对称式几何结构<sup>[7]</sup>,提出一种四面开槽的 HreLIT,优化其几何结构,达到与传统双曲面线性离子阱相当的分析性能。

<sup>2016-06-13</sup> 收稿 2016-08-23 接受

本文系江苏省自然科学基金项目 (No. BK20140340 )和苏州大学青年自然科学基金 (No. SdY2013A11 )资助

<sup>\*</sup> E-mail : xxli@ suda. edu. cn

#### 2 实验部分

#### 2.1 离子阱模型的建立

在本实验室报道的 HreLIT<sup>[10]</sup>基础上,利用电场模拟软件 SIMION 8.0 进行 HreLIT 的建模,如图 1 所示。其中 r 为电极半径 r<sub>0</sub> 为场半径,离子阱几何中心到离子出射电极 (x 电极)的距离用 r<sub>x</sub>表示。 4 个电极均设有离子引出槽,在 x 电极两侧设有电极 模拟实验中的离子检测器。

模拟过程中,首先研究电极半径与场半径比 r/r<sub>0</sub> 对 HreLIT 分析性能的影响。利用离子轨迹模拟软件 AXISM<sup>[11]</sup>对不同尺寸 HreLIT 中离子运动轨迹进行 模拟 得出最优结构,并在此基础上进一步探究"拉 伸"距离对 HreLIT 性能的影响,进一步优化并提升 HreLIT 的分析性能。

#### 2.2 内部电场分析方法

离子阱的电极形状、离子引出槽以及装配精度 等都会引入高阶场<sup>[12]</sup>,不同比例的高阶场对离子阱 性能有不同的影响。一般情况下,高阶场会降低离 子阱的分析性能,但是恰当比例的高阶场也会提高 离子阱的分析性能,如少量的正八极场可提高离子 阱性能<sup>[13]</sup>。根据二维多极场理论,HreLIT内某点的 电势表达式为<sup>[10]</sup>:



图 1 使用 SIMION8.0 建立的 HreLIT 的二维模型 Fig. 1 12-Dimension model of half round rod electrodes linear ion trap (HreLIT) built by SIMION 8.0

$$\varphi(x, y, t) = V_{\rm rf} Re\left(\sum_{N=2}^{\infty} A_N \left(\frac{x+iy}{r_o}\right)^N\right) \cos\Omega t \tag{1}$$

其中, $\Omega$ 为射频电压 RF 的角频率, $A_{\rm N}$ 为相对应的多极场, $r_0$ 为场半径, $V_{\rm ff}$ 为 RF 的幅值。本研究中的 高阶电场分布参数由软件 PAN33 通过对取样电势进行傅里叶变换所得 取样半径设置为场半径 $r_0$ 。 2.3 模拟方法

模拟过程中,选择质荷比分别为609,610,611 Da的离子各100个作为测试离子,放置于离子阱中心位置。HreLIT的 *x* 和 *y* 电极分别施加大小相等方向相反的射频电压 RF *x* 方向电极上施加共振激发电压 AC。模拟中采用硬球碰撞模型 相当于实验中使用氦气作为缓冲气体,使离子通过碰撞冷却而被束缚在离子阱中心<sup>[13]</sup>。整个模拟过程中只观察离子在 *x*-*y* 平面上的离子运动轨迹。

设置离子阱的工作模式为"模拟射频扫描模式",即模拟过程中射频电压 RF 为频率不变的正弦信号,通过扫描 RF 实现质量分辨扫描。本研究所用的 RF 是频率为1 MHz 的正弦信号,所加的共振激发 信号为频率在 RF 频率 1/3 附近的正弦信号。当离子在离子阱中的振动频率接近 AC 的频率时,离子产 生共振,振动幅度显著增大,直至被弹射出离子阱,得到模拟质谱图。分析过程中,根据质谱峰所在的 质荷比 *M* 与半峰宽 Δ*M* 的比值计算质量分辨率。

#### 3 结果与讨论

3.1 r/r<sub>0</sub>对离子阱分析性能的影响

模拟过程中,电极半径 r 保持 5 mm 不变 离子引出槽的宽度为 0.6 mm 场半径  $r_0$  取值在 [3.5 mm, 5.5 mm]范围内,每隔 0.25 mm 取一组数据,共有 9 组。 $r_x$  仍采用在  $r_0$  的基础上"拉伸"0.75 mm 的方式取值。

图 2 给出了电极半径为 5 mm,场半径分别为 4.0 5.0 和 5.5 mm 的 HreLIT 得到的模拟质谱图。由图 2 可知, r/r<sub>0</sub>=5:5 的 HreLIT 得到的质谱图峰形最好,且离子丰度和质量分辨率最高,可以达到 3047。

表 1 为不同  $r/r_0$  的 HreLIT 内部各高阶场的分布情况。由表 1 可知 改变  $r/r_0$  主要影响了离子阱中 A4/A2和A6/A2的值 ,因此在此过程中主要考虑A4和A6对HreLIT性能的影响。图3为不同 $r/r_0$ 的





Fig. 2 Mass spectral peaks for different  $r/r_0$  (a) 5/4; (b) 5/5; (c) 5/5.5. The mass resolution was 935 3047 and 2743, respectively.  $r_0$ : field radius; r: electrode radius.

Table 1 Electric field distribution of HreLIT with different $r/r_0$									
电极半径/场半径 $r/r_0$	5:3.5	5:3.75	5:4	5:4.25	5:4.5	5:4.75	5:5	5:5.25	5:5.5
八极场/四极场 A4/A2 (%)	-1.6	-1.2	-0.89	-0.55	-0.25	0.04	0.26	0.52	0.72
十二极场/四极场 A6/A2(%)	-1.5	-1.2	-0.92	-0.54	-0.16	0.24	0.57	0.99	1.22
十六极场/四极场 	-0.57	-0.58	-0.62	-0.57	-0.51	-0.45	-0.41	-0.45	-0.44
二十极场/四极场 A10/A2 (%)	-0.6	-0.63	-0.74	-0.7	-0.66	6	-0.56	-0.62	-0.88

表1 具有不同  $r/r_0$  的 HreLIT 的内部电场

HreLIT经过模拟得到的质量分辨率的变化趋势图。由图3可知,场半径在3.5~5.0 mm 之间时,随着场 半径的增大,质量分辨率逐渐提升,而在5.0~5.5 mm 之内逐渐降低,场半径r<sub>0</sub>为5.0 mm 时质量分辨

率最高,可以达到3047。结合表1,当离子阱内部 A4,A6与四极场的方向相同且比例适中时 HreLIT 性能相对较优,说明适当比例的正八极场可以促 进离子激发,提高 HreLIT 性能<sup>[13]</sup>。

#### 3.2 "拉伸"距离对 HreLIT 分析性能的影响

电极"拉伸"通常用于弥补由离子引出槽所带 来的内部电场畸变,在三维离子阱和线性离子 阱<sup>[4]</sup>中都有应用。本实验室报道的 HreLIT<sup>[10]</sup> 也 是通过电极"拉伸"补偿内部电场。本研究在优化  $r/r_0$ 基础上,选取  $r/r_0 = 5:5$  的 HreLIT,对其"拉 伸"距离进行优化(相当于改变  $r_x$ 的值)。保持离 子阱结构的其它参数不变,离子出射方向电极的



图 3 r=5 mm 时不同  $r_0$ 下 质量分辨率变化趋势图 Fig. 3 Mass resolution as a function of  $r_0$ , where r=5 mm

"拉伸"距离在 0.3~1.6 mm 范围内取值 ,每隔 0.1 mm 取一组数据 ,共 14 组 ,如表 2 所示。

表 2 具有不同"拉伸"距离的 HreLIT 的几何参数设置

Table 2 Geometrical parameters of HreLIT with different "stretch" distance														
拉伸距离 Stretch distance (mm )	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6
场半径 r <sub>0</sub> (mm)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
场半径	5.3	5.4	5.5	5.6	5.7	5.8	5.9	6.0	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6

图 4a 为运用 PAN33 软件,以 r<sub>0</sub> 为取样半径,读取的不同尺寸 HreLIT 内部各高阶场分布情况; 图 4b为不同尺寸 HreLIT 所得到的质量分辨率的变化趋势图。由图 4a 可见 随着"拉伸"距离的不断增 大,A4/A2的值显著增加,而A6/A2、A8/A2以及A10/A2都基本保持不变。因此,在其它结构参数不变的情况下,改变"拉伸"距离,只对HreLIT内部A4/A2的值有着较大影响,所以在此过程中只考虑八极场A4对HreLIT的影响。由图4b可见,当拉"拉伸"距离在0.8~1.2 mm之间时,质量分辨率相对较高。出现这种性能差异可能是由于不同尺寸HreLIT内A4/A2的差异决定的,当A4/A2的值在0.3%~0.5%之间时,HreLIT性能相对较优。



图 4 不同尺寸离子阱 (a)内部电场分布 (b)质量分辨率

Fig. 4 (a) Electric field distribution and (b) mass resolution of different HreLIT

当"拉伸"0.9 mm 时,扫描速率为 1200 Da/s 时,质荷比为 609 Da 的离子质量分辨率可以达到 3296。图 5 是扫描速率为 800 和 409 Da/s 时, "拉伸"距离为 0.9 mm 的 HreLIT 所得到的最优质谱图, 其质量分辨率可分别达到 3811 和 6264。





#### 3.3 与双曲面线性离子阱性能比较

为进一步评估优化后的 HreLIT 性能,本研究对文献 [4] 报道的双曲面线性离子阱进行了优化,比较 HreLIT 与传统双曲面线性离子阱的分析性能。

首先 根据文献 [4] 报道的双曲面线性离子阱建立离子阱模型,离子引出槽大小为 0.6 mm,离子出 射方向上电极的"拉伸"距离在 0.3~1.6 mm 范围内取值,每隔 0.1 mm 取一组数据,共 14 组数据。模 拟方法与 HreLIT 完全相同,在相同扫描速率下,分析不同离子阱能够达到的最高质量分辨率,并结合质 谱峰形及离子丰度,比较 HreLIT 和双曲面离子阱的分析性能。

根据模拟结果分析,当双曲面线性离子阱离子出射方向上的电极向外"拉伸"0.9 mm时,性能最优,质荷比为610 Da 的离子质量分辨率可以达到3518。图6为"拉伸"0.9 mm的双曲面线性离子阱, 在扫描速率分别为800和409 Da/s下得到的模拟质谱图,质量分辨率最高可分别达到4341和7711。 与图5的HreLIT模拟质谱图对比可知,在相同扫描速率下,双曲面线性离子阱可达到的最高质量分辨 率高于HreLIT,但是离子丰度却略低,且峰形相对较差。因此,本研究优化后的HreLIT,在简化了电极 结构、降低加工和装配难度的同时,其分析性能与传统双曲面线性离子阱相当。



图 6 不同扫描速率下 (a) 800 Da/s (b) 409Da/s 双曲面离子阱质谱峰图 Fig. 6 Mass spectral peaks for linear ion trap with hyperbolic electrodes: (a) scan rate: 800 Da/s; (b) scan rate: 409 Da/s

### 4 结论

为了提高 HreLIT 的性能 在之前报道的 HreLIT<sup>[10]</sup>基础上,本研究提出一种四面开槽的 HreLIT,并运用模拟软件对其电极半径与场半径之比  $r/r_0$  以及离子出射方向上的电极的"拉伸"距离进行优化。结果表明 :四面开槽  $r/r_0$ =5:5, "拉伸"距离在 0.8~1.2 mm 之间, HreLIT 的性能较优,尤其是"拉伸"距离为 0.9 mm,即  $r_x$ =5.9 mm 时,HreLIT 性能最优,当扫描速率为 1200 Da/s 时,所得到的最高质量分辨率可以达到 3296,并且当扫描速率下降到 409 Da/s 时质量分辨率可以进一步提升到 6264。为了进一步说明 HreLIT 的优越性 对文献 [4]报道的双曲面线性离子阱进行了优化,对比结果表明,优化后的HreLIT 性能足以与双曲面线性离子阱相媲美。

#### References

- 1 Stafford G. J. Am. Soc. Mass Spectrom. , 2002 , 13 (6):589-596
- 2 LI Xiao-Xu, LIU Li-Peng, MA Qiao, YU Jian-Cheng, ZHENG Yi, WU Wen-Ming, WANG Jian. Chinese J. Anal. Chem., 2011, 39 (10): 1476-1481

李晓旭, 刘立鹏, 马乔, 俞建成, 郑毅, 吴文明, 王健. 分析化学, 2011, 39 (10): 1476-1481

- 3 Raymond E. March. J. Mass Spectrom. , 1997 , 32 (4): 351-369
- 4 Schwartz J C , Senko W M , Syka J E P. J. Am. Soc. Mass Spectrom. , 2002 , 13 (6):659-669
- 5 Quarmby S T , Yost R A . Inter. J. Mass Spectrom. , 1999 , 190 : 81-102
- 6 Wells J M , Badman E R , Cooks R G. Anal. Chem. , 1998 , 70 (3 ):438-444
- 7 Xiao Y, Ding Z Z, Xu C S, Dai X H, Fang X, Ding C F. Anal. Chem. , 2014, 86 (12): 5733-5739
- 8 YAO Ru-Jiao, HE Yang, XIAO Yu, DING Zheng-Zhi, YUAN Guang-Zhou, ZHANG Zai-Yu, QIAN Jie, ZHANG Shu-Guang, LI Xiao-Xu. Chinese J. Anal. Chem., 2016, 44 (11):1793-1797
  姚如娇,何洋,肖育,丁正知,袁广洲,张在越,钱洁,张曙光,李晓旭. 分析化学, 2016, 44 (11):1793-1797
- 9 Douglas D J , Konenkov N V. Rapid Commun. Mass Spectrom. , 2014 , 28 (21 ): 2252-2258
- 10 Li X X , Zhang X H , Yao R J , He Y , Zhu Y Y , Qian J. J. Am. Soc. Mass Spectrom. , 2015 , 26 (5) : 734-740
- LUO Chan, DING Chuan-Fan. Chinese J. Anal. Chem., 2012, 40 (7):989-995
  罗婵, 丁传凡. 分析化学, 2012, 40 (7):989-995
- 12 Sudakov M Y, Apatskaya M V, Vitukhin V V, Trubitsyn A A. J. Anal. Chem. , 2012, 67 (14): 1057-1065
- 13 Makarov A A. Anal. Chem. , 1996 , 68 (23 ):1257-1263

## A Theoretical Study for Performance Optimization of Half Round Rod Electrode Linear Ion Trap

YUAN Guang-Zhou, ZHANG Zai-Yue, QIAN Jie, ZHANG Shu-Guang, YAO Ru-Jiao, HE Yang, LI Xiao-Xu<sup>\*</sup> (School of Mechanical and Electrical Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract Half round rod electrode linear ion trap (HreLIT) has many advantages such as simple structure, ease of manufacture and high assembly accuracy. A novel HreLIT with slot on each electrode was proposed to improve the performance of HreLIT. The ratio of field radius and electrode radius  $(r/r_0)$  and "stretch" distance were optimized to improve the performance of HreLIT. In this study, mass spectrum was achieved by ion trajectory simulation in HreLITs with different geometry and dimension, and mass resolution and ion abundance were used to evaluate the performance of HreLIT. The results showed that the performance of HreLIT with  $r/r_0 = 5:5$  was significantly improved when "stretch" distance ranged from 0.8 to 1.2 mm. And the best mass resolution was achieved when the "stretch" distance was 0.9 mm. When the scan rate was about 409 Da/s, a mass resolution up to 6264  $(M/\Delta M, FWHM)$  was achieved for ions with m/z = 609 Da. For comparison, linear ion trap with hyperbolic electrodes was also simulated and optimized, and it was shown that the performance of optimized HreLIT was equal to that of linear ion trap with hyperbolic electrodes.

Keywords Half round rod electrode linear ion trap ; Simulation ; Mass resolution ; "Stretch" distance (Received 13 June 2016 ; accepted 23 August 2016 )

#### 《岩矿测试》2017年征订启事

国内统一刊号:CN11-2131/TD	国外发行代号:BM4089	国内邮发代号:2-313
国际 CODEN : YACEEK	国际标准刊号:ISSN 0254-5357	京西工商广字第 0227 号

《岩矿测试》于 1982 年创刊,是中国地质学会岩矿测试技术专业委员会和国家地质实验测试中心共同主办的专业性 学术期刊。本刊秉承严谨求实的办刊作风,以国家需求为导向,以发表优秀的地质与地球化学分析研究成果为核心目 标,注重科技成果的原创性,报道国内外地质科学、环境保护、石油化工、冶金及相关领域的基础性、前瞻性和创新性研究 成果,着力满足读者对学科生长点、研究方向、发展趋势等方面的文献需求。本刊注重学术参考价值,追求技术方法实 用,研究思路和写作内涵能够给读者启迪与借鉴。征稿领域包括:元素分析,岩石矿物分析与鉴定,同位素,勘查地球化 学,矿床地质,矿产综合利用与评价,海洋地质(海洋油气与固体矿产地质、海洋环境与灾害地质、古海洋地质),环境地 质学,农业地质学等。主要栏目有:进展与评述、岩石矿物分析、生态环境研究、矿产资源研究等。文章体裁有综述类、研 究类、应用类、快报(快讯)等。

《岩矿测试》是中文核心期刊(地质学类),中国科技核心期刊,中国期刊方阵双效期刊。荣获2015年度科学出版 社"期刊出版质量优秀奖",入选《中国学术期刊评价研究报告(2015-2016)》的"RCCSE中国核心学术期刊"。被《化学 文摘》、《文摘杂志》、《剑桥科学文摘》、《乌利希期刊指南》、《史蒂芬斯数据库》、《分析文摘》、《日本科学技术振兴集团 (中国)数据库》、《中国科学引文数据库》(CSCD)、《中国期刊网》(CNKI)、《中文科技期刊全文数据库》、《万方数据—— 科技化期刊群》等近20种国内外检索系统收录。

《岩矿测试》为双月刊,大16开,由科学出版社出版;国内定价40.0元/册(含手机报发行费10.0元),全年240.0 元。漏订的读者可与编辑部联系。

《岩矿测试》审稿/投稿系统 http://www.ykcs.ac.cn。办公电话 010-68999562 ,E-mail:ykcs\_zazhi@163.com。通讯 地址 北京市西城区百万庄大街 26 号 国家地质实验测试中心 (邮编 100037 )。