

质谱仪离子导向装置的原理、应用和进展

王 健¹, 朱治祥¹, 邓柳林², 刘成园¹, 潘 洋¹

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽 合肥 230029;

2. 香港中文大学化学系, 中国 香港 999077)

摘要: 离子导向装置(ion guide)是传输离子的重要手段。在质谱仪器中,离子导向装置是离子光学(ion optics)系统的重要组成部分,是联络处于低真空(或大气压)电离源和质量分析器的桥梁。离子导向装置不仅用于传输离子,还可降低离子的空间发散度和能量分散度,使离子最大限度到达质量分析器。本工作主要对一些常用的离子导向装置的原理、应用和进展进行了评述,并展望了未来的发展。

关键词: 质谱; 离子导向装置; 离子光学

中图分类号: O657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2012)05-0139-10

Principles, Applications and Progress of Mass Spectrometric Ion Guides

WANG Jian¹, ZHU Zhi-xiang¹, DENG Liu-lin², LIU Cheng-yuan¹, PAN Yang¹

(1. *National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;*

2. *Department of Chemistry, Chinese University of Hong Kong, Hongkong 999077, China*)

Abstract: Ion guides are efficient ion transmission settings. In mass spectrometric apparatus, an ion guide is one of the major parts of ion optics, which connects the ionization source in low vacuum (or ambient atmosphere) and mass analyzer. Ion guides are used to transport ions with high efficiency, while reducing the spatial and energetic distribution. In this paper, we will review the principles, applications and progress of some conventional used ion guides, and anticipate its future development.

Key words: mass spectrometry; ion guides; ion optics

质谱法是鉴定分子结构的重要方法,在有机合成、石油化工、天然产物分析、环境监测、生物技术、临床分析和新陈代谢等研究和应用中扮演不可或缺的角色。质谱分析首先将待测物电离,并在真空条件下利用电场(磁场)将不同质荷比

离子进行分离,从而获得质谱图。质谱仪器主要由进样系统、电离源、离子光学系统、质量分析器、信号检测系统和真空系统等几部分构成。其中,离子光学系统承担着将离子传输至质量分析器的重要作用。目前常用的质谱仪器,尤其是液

收稿日期:2012-03-15;修回日期:2012-04-16

基金项目:国家自然科学基金同步辐射大气压光电离/质谱接口的设计研究及其应用(10979043)项目资助

作者简介:王 健(1986~),男(汉),安徽省淮南人,博士研究生,光电质谱技术及应用专业。E-mail:wangj86@mail.ustc.edu.cn

通信作者:潘 洋(1976~),男(汉),安徽省蚌埠人,副研究员,从事光电质谱技术及应用研究。E-mail:panyang@ustc.edu.cn

相色谱-质谱联用装置,常常要求液相流出物在大气压下被电离(如电喷雾电离、大气压化学电离),而质谱质量分析器一般又要求在相对低的真空条件下(约 10^{-4} Pa)工作。由于前后真空度相差近 10 个数量级,必须设置数个差分抽气区来维持真空度,彼此间通过小孔或狭缝连接供离子通过。离子在进入质量分析器之前,会与中性气体分子发生大量的碰撞并偏离原先的飞行轨迹,最终无法被检测,从而降低灵敏度。因此,最大限度地减少离子在质谱仪传输路径上的损失尤为重要,实现这一目标的关键在于对离子光学系统更加合理的设计和运用。

离子光学系统一般由取样孔(sampling cone)、漏勺(skimmer)、离子导向装置(ion guide)和离子透镜(ion lens)等组成。其中,离子导向装置最为关键,在传输离子时它要对轴向发散的离子进行空间聚焦,以减少离子在传输中的损失^[1]。近几十年来,随着离子光学理论的发展和完善,人们设计出多种形状和原理各不相同的离子导向装置。SIMION 等离子运行轨迹模拟程序的出现,为提高质谱仪器的性能提供了更加直观的理论支持。目前常用的离子导向装置有毛细管、静电透镜、多极杆、离子漏斗和静电离子导向装置等,它们常常彼此配合出现在离子光学系统中,以尽可能提高质谱仪器的灵敏度和分辨率,拓展质谱仪器的应用范围。下面将对这几种离子导向装置的原理、特点及应用进行阐述,并介绍一些最新研究进展。受篇幅限制,本工作不讨论离子在磁场中的运动。

1 离子导向装置的分类

1.1 静电透镜(Electrostatic Lens)

静电透镜是由数个中心开孔的金属薄板或圆筒电极构成的轴对称电子/离子光学器件。与玻璃透镜折射光线的原理类似,在静电透镜各电极上施加电压,带电粒子可被传输和聚焦,焦点通过调节极板电压以及极板的尺寸、间距来控制。

静电透镜种类较多。最简单的静电透镜称为浸没透镜,仅由两个空心圆筒共轴放置而成。这种透镜两侧电压不等,透镜半径越大焦距越长,可对进入的离子进行加速或减速;应用最广泛的静电透镜是单透镜(Einzel lens),通常由 3 个片状(三膜片)或筒形(三圆筒)电极组成,两侧

电极电位相等,故又称为对称透镜。单透镜一般用作电子/离子光学系统中低能电子/离子束的聚焦^[2-4]。

单透镜不论中间电极电位高低,总是起到汇聚作用,焦点可通过调节电压控制。对离子而言,如果中间电位较两侧高,离子束先发散后汇聚再发散,由于汇聚部分处于低电位空间,离子在该区域内的轴向速度较低,受力时间长,整个透镜的汇聚作用大于发散作用,所以透镜是聚焦的;如果中间电位比两侧低,离子束先汇聚后发散再汇聚,由于电子在两边汇聚部分速度较低,所以整个透镜的作用也是聚焦的。因此,两种情况下电场均在中间电极附近形成一鞍形电场,并对离子形成聚焦作用。单透镜聚焦离子的工作原理示于图 1。图中两侧电极为 0 V,中间电极加正电压,离子在电场作用下最终被汇聚于出口外某一点。

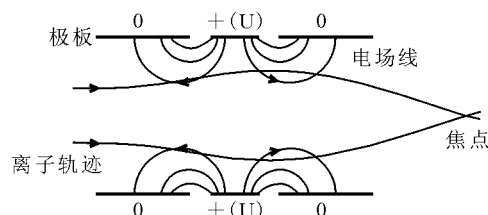


图 1 单透镜工作原理示意图

Fig. 1 Implementation of an einzel lens showing the ion path

单透镜因结构简单、轻便价廉、方便操作等优点得到了广泛应用,如在电子显微镜中用于电子的精确传输和导向。在质谱仪中,单透镜作为离子导向装置,可直接将电离室中的大部分离子以很小的发散角输送至质量分析器,如一些电子轰击电离质谱(EI-MS);由于对传输离子无质量歧视,可以保持离子的动能,仅通过调节电压即可实现离子聚焦,单透镜也常和其他一些离子导向器配合使用,如电喷雾质谱(ESI-MS)和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等^[1,5]。单透镜在应用上的主要缺点是传输效率不够高,传输距离有限,必须在较高的真空条件下工作,这使其应用受到一定的局限。

1.2 多极杆离子导向装置(Multipole Ion Guide)

多极杆是四极杆(quadrupole)、六极杆(hexapole)和八极杆(octopole)等的总称,是目

前发展比较成熟的一类离子传输和导向装置。它们因结构简单、离子通过率高,在无机、有机和生物质谱仪器中均得到了广泛的使用^[6-9]。

多极杆中以四极杆结构最为简单,其起源可追溯到 20 世纪 50 年代。当时 Courant 等人发现 4 个交替磁场压缩质子可获得质子束的强聚焦^[10], Paul 等随后提出了利用四极电场过滤离子的原理,并完成了四极杆的大部分奠基工作, Paul 也因此获得了 1989 年诺贝尔物理学奖^[11]。

四极杆由相互平行、对称放置的四根圆柱形或双曲面形金属电极组成(或非金属材料镀金电极),其工作原理示于图 2。工作时,在对称电极上分别加上极性相反的直流和射频电压,产生理想四极场。当正离子沿 z 轴进入四极场,加正电的一对电极排斥离子,加负电的一对电极吸引离子,如果所加电压周期变化,则吸引和排斥离子在 x 和 y 轴方向交替发生。假设所加直流电压为 U ,射频电压为 V ,频率为 ω ,则总电压为:

$$\Phi_0 = U + V \cos \omega t \tag{1}$$

离子运动可描述为:

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - \frac{e}{mr^2} (U + V \cos \omega t) y = 0 \tag{2}$$

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + \frac{e}{mr_0^2} (U + V \cos \omega t) x = 0 \tag{3}$$

其中 r_0 为电极与中心的距离,令 $\frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} = a$,

$\frac{4eV}{mr_0^2 \omega^2} = q, \xi = \frac{\omega t}{2}$, 由式(2,3)可得:

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + (a_x + 2q_x \cos 2\xi) x = 0 \tag{4}$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} - (a_y + 2q_y \cos 2\xi) y = 0 \tag{5}$$

即 Mathieu 方程。在特定的 U, V 和 ω 值(即 a, q 值)条件下,只有某一种(或一定范围)质荷比的离子可以到达检测器,其余离子则在运动过程中撞击电极被“湮灭”,最后被真空泵抽走。

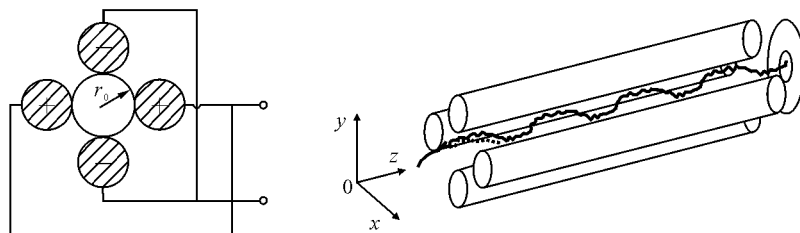


图 2 四极杆工作原理图

Fig. 2 Operating principle of a quadrupole filter

以 a 对 q 作图,可以得到线形四极杆稳定区图,示于图 3。如图 3 所示,阴影区为离子在 x, y 方向都可以稳定运动的区域。如果 $a/q = 2U/V = 0.237/0.706 = 0.336$, x, y 稳定区将缩至一点,此时仅一种特定质荷比离子可通过四极杆;不断改变 U 和 V 的大小并保持 U/V 不变,不同质荷比离子将依次通过四极杆,这就是四极杆作为质谱质量分析器的理论依据。

当不断降低 a 值直至所加直流电压为 0 V,四极杆就变成了射频离子导向装置(RF-only ion guide)。从图 3 可以看出,此时稳定区非常宽,调节射频电压值,理论上可以让所有质荷比离子稳定通过四极杆,但在实际应用中,四极杆对小质荷比离子有歧视效应,质荷比相对较大的离子有更好的传输效果。

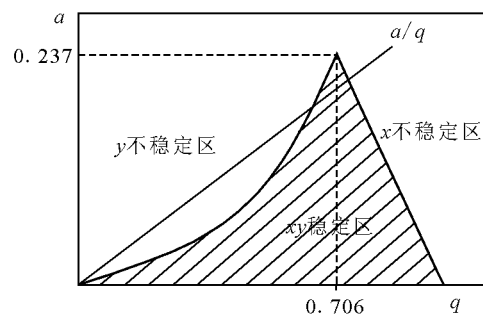


图 3 四极杆稳定区图

Fig. 3 Stability diagram of a quadrupole filter

除四极杆外,六极杆、八极杆乃至二十二极杆也相继被应用于质谱离子导向装置。与四极杆工作原理类似,其它多极杆也是利用调节加在相邻极杆间的反相射频电压来传输离子。但常

用的四极杆、六极杆和八极杆在应用上也有优劣之分,如八极杆的质量歧视效应明显小于四极杆和六极杆,离子传输效率最高^[12];而就聚焦效果而言,四极杆则优于六极杆和八极杆;六极杆一般对真空耐受度较强,可以紧挨在 ESI 电离源后使用。由于特点不同,实际应用中可根据需求选择不同的多极杆。为了提高多极杆传输离子的性能,可以在放置多极杆的腔体中通入少量惰

性气体来碰撞和冷却离子,降低其轴向动能和径向发散度,这种聚焦方式被称为碰撞聚焦(collis-sional focusing)^[6, 13]。图 4 是肌球蛋白离子在长度为 20 cm、压力为 1 Pa 的四极杆中飞行轨迹的理论模拟结果。此压力下的分子离子碰撞使得肌球蛋白离子的动能和径向发散度得以控制,离子束直径在四极杆出口处被控制在 0.1 mm 以下,达到了很好的聚焦效果^[14]。

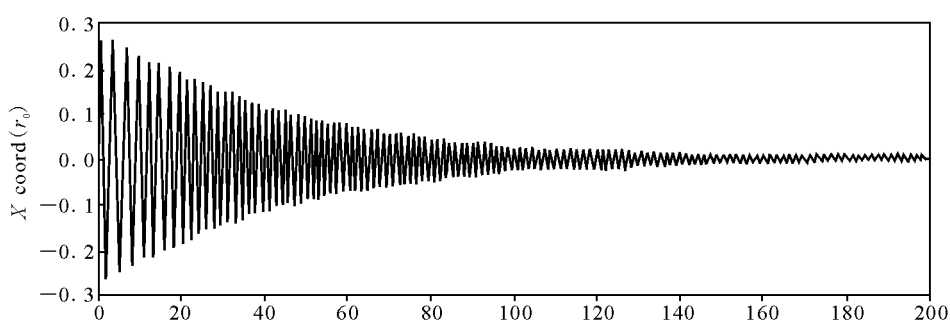


图 4 肌球蛋白离子(16 591 u)在 1 Pa 压力下通过四极杆的碰撞聚焦模拟效果图

Fig. 4 Simulation of Myoglobin ion (16 591 u) trajectories in a quadrupole at 1 Pa

最近, Rottgen 等人发明了一种在高真空(约 10^{-5} Pa)工作的锥形八极杆射频离子导向装置^[9],示于图 5。这种八极杆被用来传输和聚焦团簇离子 Ni_{20}^+ , 在没有碰撞聚焦情况下,离子通过率达到 $(70 \pm 5)\%$, 离子束斑从入口处的 9 mm 聚焦至出口处的 2 mm。

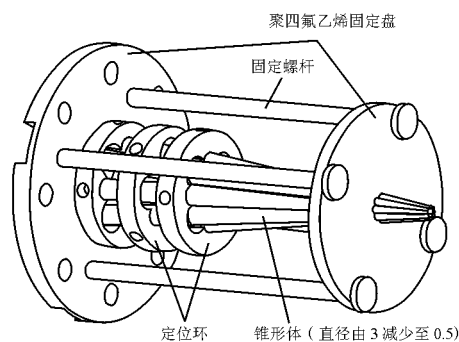


图 5 锥形八极杆射频离子导向装置图

Fig. 5 Three-dimensional view of the conical rf-driven octopole ion guide

多极杆的优点主要体现在以下几个方面:第一,高离子传输效率;第二,可以有效降低离子动能和空间发散度;第三,可以将电喷雾和脉冲模式质量分析器有效匹配。电喷雾连续产生离子,而一些质量分析器(离子阱或飞行时间质谱)

是脉冲工作模式,通过在多极杆入口和出口施加屏蔽电压来囚禁离子再脉冲引出,可实现二者的完美结合^[15]。

多极杆经过几十年的发展,其原理、技术已经相当成熟。但是,多极杆加工和装配精密度要求很高,我国在相关领域起步较晚,未跟上发展的黄金期,还有很长的路要走。

1.3 离子漏斗 (Ion Funnel)

多极杆结合碰撞聚焦可以很好的冷却并传输离子,但当背景压力大于 133.3 Pa 时,离子的运动由于和气体碰撞加剧而变的复杂。因此,对于电喷雾电离质谱,压力较高的第一、二级差分抽气区常用漏勺连接,导致离子大量损失,显著降低了灵敏度。离子漏斗的概念和技术在这种情况下被提出并得到发展。

离子漏斗的原型是 Gerlich 等在 1992 年设计的层叠环电极(stacked-ring lens),如图 6 所示^[16]。层叠环电极由一系列中心孔径一致的环形电极组成,在相邻极板间加反相射频电压时,可形成一个有效电场即“赝场”(pseudo-potential),并在径向上将离子束缚在导入器中,离子藉由电势梯度在其中传输。其中,环形极板的有效电势 V^* 与射频电场幅值 E_r 的关系表述如下^[17]:

$$V^*(r, z) = Z_i e |E_{rf}(r, z)|^2 / 4m\omega^2 \quad (6)$$

Z_i 表示离子电荷态, e 代表元电荷, m 是离子质量, ω 为射频电压频率 f 的角度单位, 半径和轴线的方向分别为 r 和 z 。层叠环产生的电场结构相当于下式的有效电势空间分布:

$$V^*(r, z) = V_{\text{trap}} \left[I_1^2 \left(\frac{r}{\delta} \right) \cos^2 \left(\frac{z}{\delta} \right) + I_0^2 \left(\frac{r}{\delta} \right) \sin^2 \left(\frac{z}{\delta} \right) \right] \quad (7)$$

$$V_{\text{trap}} = \frac{V_{\text{max}}}{I_0^2 (\rho/\delta)} \quad (8)$$

$$V_{\text{max}} = \frac{z_i e V_{rf}^2}{4m\omega^2 \delta^2} \quad (9)$$

其中, V_{trap} 是轴向有效势阱深, ρ 是内孔半径, V_{max} 是有效势能在 $r = \rho, z = d(i + 1/2)$ 和 $i = 0, 1$ 时的最大值, d 是相邻电极间隔, I_0 和 I_1 是贝塞尔方程的 0 级和 1 级近似, $\delta = d/\pi$, V_{rf} 是 r_i 幅值的一半。层叠环电极一般在 13.3 Pa 以下的真空环境对离子的传输最为有效。

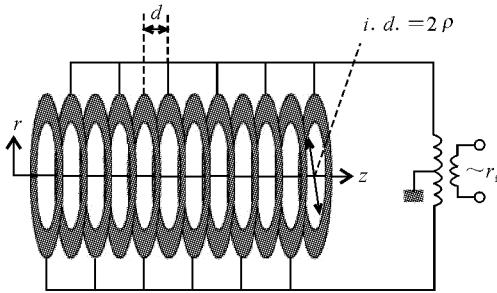


图 6 层叠环电极结构示意图

Fig. 6 Diagram of a stacked ring lens ion guide

离子漏斗由一系列内径逐渐缩小的环状电极等间距同轴组合而成, 通过在相邻电极加反相射频和直流电压, 可以在较高真空压力下将离子有效聚焦和传输, 其模拟图和实验设计图示于图 7。图 7a 为 SIMION 程序模拟离子在漏斗中的传输情况。Shaffer 等人于 1997 年首次报导了离子漏斗的设计和研究成果^[18]。该离子漏斗由 28 片环形电极组成, 示于图 7b, 内径从入口处的 22 mm 逐渐缩小至出口处的 1.0 mm。电极片厚度均为 1.59 mm, 每两片电极间由等厚陶瓷垫环隔开, 以电阻连接形成线性梯度电场。最初的实验结果发现, 以离子漏斗代替漏勺, 质谱灵敏度提高近一个量级, 但也带来严重的离子质量歧视。理论模拟表明, 这种歧视是由于离子漏斗

出口电极内径和电极间隙相比太小所导致。通过改进出口电极内径尺寸使这一问题得到解决。随后, Kim 等对离子漏斗做了进一步改进, 调整了电极间距并增加电极数量至 100 片, 其中前 55 片内径均为 25.4 mm, 后 45 片内径递减至 1.5 mm^[19]。这一设计增加了液滴在漏斗中的停留时间, 更有利于脱溶剂并使入口毛细管气流分散。此外, 不用扫描射频电源即可获得较宽质荷比离子的通过率。该设计被应用于傅立叶变换离子回旋共振质谱仪 (FTICR-MS), 并获得迄今为止最高的电喷雾质谱灵敏度 (约 30 zmol)^[20-21]。

早期研究已经发现, 由于气体动力学效应 (gas dynamic effects) 的影响, 离子漏斗内部真空度不均匀, 其出口处压力比真空管实测压力高 2~3 倍, 严重影响了离子通过率^[22]。为解决这个问题, 人们对离子漏斗进行了改进, 如增加一段内径相等的电极作为漂移管^[19]、在离子漏斗中央安放射流干扰装置 (jet disrupter) 等^[23]。改进后的装置已成功安装在 Thermo 公司的 LTQ 线形离子阱质谱仪和 LTQ-FT 杂化质谱仪上, 得到了令人满意的效果^[24]。

离子漏斗在大于 133.3 Pa 压力条件下工作, 此时离子分子碰撞较为剧烈, 离子运动已经不能用高真空条件下离子在直流和射频场中的运动来描述。此外, 离子漏斗比层叠环电极多施加了轴向直流电场, 必须对离子的运动特性进行新的描述。对于离子漏斗, 其有效电势 V^* 与内孔半径 r ($d < r < \rho$) 可用式 10 表示:

$$V^*(r) \approx V_{\text{max}} \frac{\rho}{r} \exp\left(\frac{r-\rho}{\delta/2}\right) \quad (10)$$

这里, $\delta = d/\pi$ 。最大有效势 V_{max} 同式 9。轴向势阱深由式 (11) 表示:

$$V_{\text{trap}} \approx V_{\text{max}} 2\pi \frac{\rho}{\delta} \exp\left(-\frac{2\rho}{\delta}\right) \quad (11)$$

此式在离子漏斗的设计中非常关键。

由于对压力有较强耐受度, 离子漏斗可以在第一级和第二级差分抽气区有效传输离子。早期离子漏斗在第一级差分室与电喷雾源结合使用的实验装置简图示于图 8。利用这套装置, Shaffer 等人获得的离子信号强度相对毛细管-漏勺接口提高了一个量级^[22]。此外, 各种电喷雾源、毛细管导入装置 (单根/多根) 与离子漏斗 (一个/两个) 的结合使质谱仪器的性能得到了进

一步提升。

离子漏斗作为离子导入装置的优势主要体现在:第一,在更高压力条件下工作(133.3~3 999 Pa),并保持高的离子传输效率;第二,利用环电极逐渐缩小的内径,可使空间分散的离子云进入离子漏斗时被有效聚焦,从而通过有传导

性限制的出口小孔^[25];第三,能与电喷雾源匹配使用,并进一步结合三重四极杆质谱仪对离子进行选择、检测^[22, 26]。目前,离子漏斗在诸如离子囚禁、离子冷却、与离子迁移谱联合使用等方面得到迅速的发展。Kelly 等详细介绍了离子漏斗相关内容,感兴趣的读者可自行查阅^[27]。

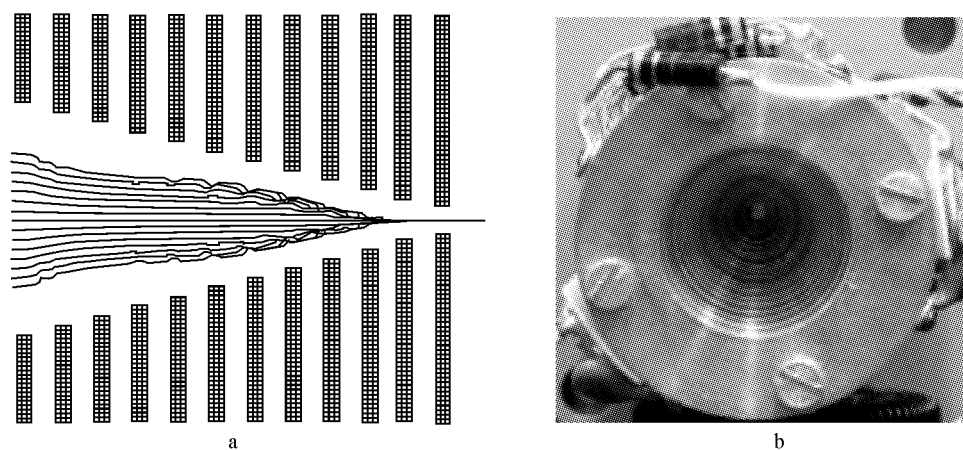


图 7 离子漏斗模拟和实物图

Fig. 7 Simulation and photograph of ion funnel

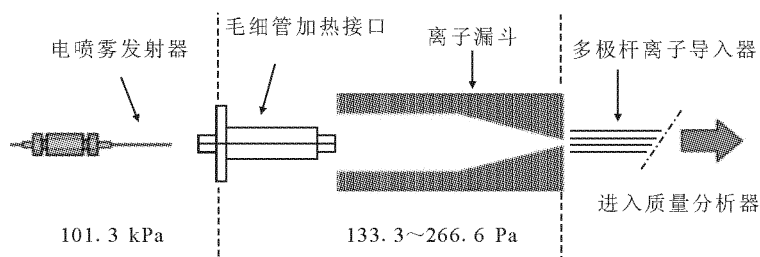


图 8 离子漏斗在第一级差分抽气室作为离子导向装置的结构简图

Fig. 8 Schematic of an ESI/ion funnel interface

1.4 毛细管离子导向装置 (Capillary Tube Ion Guide)

毛细管通常用作将中性气体分子引入真空。为满足不同需要,制作毛细管的材料也各不相同,如金属、玻璃、塑料、橡胶等。近几十年,随着质谱仪大气压电离方式的普遍使用,毛细管成为大气压/质谱接口的重要环节,承载着将电喷雾离子传输至真空腔的重要作用。

一般认为,玻璃毛细管内侧绝缘壁在离子通过后带电。由于电荷的排斥作用,这些离子会阻止其余离子在壁上停留,从而让后续离子依次通过毛细管。1985年,Whitehouse 和 Fenn 等在介绍其电喷雾电离质谱的划时代工作时,也报

道了将毛细管用作离子导向装置的实验结果。他们在一根长 60 mm,内径 0.2 mm 的玻璃毛细管两端安放金属电极,在毛细管入口和出口分别施加 $-4\ 500\ \text{V}$ 和 $40\ \text{V}$ 电压,成功将离子引至 $6.7 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$ 的第一级差分真空室^[28]。Lin 等人对毛细管传输离子进行了更详细的研究,并选择了不锈钢、玻璃和聚四氟乙烯作为毛细管材料。这些毛细管内径在 0.97~3.8 mm 之间,长度从 25 cm 到 15 m 不等,毛细管两端分别置于大气压环境和真空度不同的真空室。毛细管两侧放置不锈钢金属电极,以陶瓷垫片分隔。不锈钢毛细管作为导向器的实验结果显示,离子最大传输效率从 0.61 m 长度的 21% 下降到 15.2 m

长度的 0.5%。当毛细管材料换成玻璃和聚四氟乙烯时,离子通过率非常低且不稳定,如长 25 cm、内径 1.47 mm 的玻璃毛细管,离子通过率只有 1%,这一现象可能与内壁电荷附着相关^[29]。此外,毛细管末端部分真空度较好会增加离子平均自由程,从而使离子与毛细管内壁碰撞导致损失。

为了解决上述问题,Hars 和 Meuzelaar 对毛细管导向装置进行了改进,改进后的装置示于图 9^[30]。他们在长为 25 cm、内径 1.73 mm 的聚四氟乙烯毛细管外缠绕一对加反相射频电压的螺旋状电极,工作电压数十伏,频率 1 MHz。产生振动的驱动电场大大减少了离子撞到毛细管内壁的趋势,在载气的带动下可将离子在 1.33~13.3 Pa 的压力下有效导入 0.1 Pa 的真空环境。这一改进,大大提高了探测灵敏度,使毛细管导入方法能够有效地运用到电喷雾质谱中。

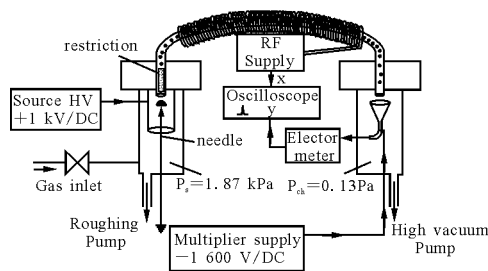


图 9 螺旋偶极电极驱动离子的毛细管离子导向装置

Fig. 9 Setup of the helical dipole conduit experiment version

近年来,随着纳升喷雾技术的发展,如何设计与低流速电离技术相匹配的毛细管导入接口成为人们关注的方向。Page 等研究了低流速下不同毛细管长度(1.3、2.5、3.8、5.1 和 6.4 cm,内径为 0.49 mm 的黄铜毛细管)、溶液种类和离子传输效率的关系。实验发现,随着毛细管长度变短,有些离子的通过率几乎不变,有些离子却能提高 15 倍以上,说明离子通过率不仅和毛细管长度有关,还与毛细管温度、流体流速、溶剂的传导性以及待测物自身性质有关^[31]。

与大气压电离质谱接口常用的漏勺相比,毛细管离子导向装置有几个优点:第一,毛细管机械灵活性强,设计比较简单,省去了中间过渡环节,减少了泵的使用,特别适合于便携式质谱设

备;第二,由于毛细管可以加热脱溶剂,适合于液质联用;第三,进一步提高加热温度,还可以引起分子的热解离,对分子结构鉴定有一定的意义^[32]。

1.5 静电离子导向装置 (Electrostatic Ion Guide)

静电离子导向装置是一种结构非常简单的装置,仅由一个金属外筒和一根穿过轴心的金属丝组成。Qakey 和 Macfarlane 等在 1967 年首次描述了这种离子导向装置传输带电粒子的工作原理。静电离子导向装置最初被用来增加弹道电离真空计的电子平均自由程^[33],经过几十年的发展,已逐渐成为传输带电粒子的常用工具,并在质谱和光谱领域得到了广泛应用^[34-35]。

静电离子导向装置中的金属外筒和金属丝同轴放置,组成两极,置于两端有小孔(或狭缝)的真空腔体中,工作真空度 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ Pa,装置结构示于图 10。在两极施加合适的直流电压,进入的离子将围绕金属丝作螺旋运动并通过导向器。轴向和径向电场强度 E_z 和 E_r 可分别用下式表示:

$$E_z = 0 \quad (12)$$

$$E_r = \frac{\Delta V}{r \ln(r_{\text{cylinder}}/r_{\text{wire}})} \quad (13)$$

其中, r 是离子的径向位移, $\Delta V = V_{\text{cylinder}} - V_{\text{wire}}$, 是外筒和金属丝的电势差, r_{cylinder} 和 r_{wire} 分别是外筒和金属丝的半径。

图 11 是利用 SIMION 程序模拟出的 ΔV 对离子飞行轨迹的影响^[36]。可看出离子由漏勺进入静电离子导向装置时,当金属丝与金属外筒的电势差从 0.25 V 增至 9.0 V,离子的径向发散度越来越小,传输效率相应提高。此外,研究表明:进入离子越靠近金属丝越容易通过导入器,初始动能越小传输效率也越高^[37]。

如前所述,当两极电势差 ΔV 不合适,离子将会偏离其正常运动轨迹而与内外两极发生碰撞导致“湮灭”。利用这一特性,可以在某时刻施加合适电压让离子通过,而在下一时刻改变电压阻止离子通过,实现对离子的选择。快速双极脉冲静电离子导向装置就是这样一种离子传输器,并应用在基质辅助激光解吸电离/飞行时间质谱中^[38]。通过在两极快速切换脉冲电压,可以选择让质荷比高的生物分子有效通过导入器,而质荷比较低且强度极高的基质离子被拦截,从而避

免背景噪音高造成的微通道板饱和,提高了对大分子的检测灵敏度。此外,在电喷雾和大气压化学电离/质谱中,为有效去除进入静电离子导向装置的中性液滴分子,还会使用带网眼的金属筒,从而在保证离子通过的同时将中性分子有效抽除^[39-40]。

静电离子导向装置有许多优点,如结构简单,成本低,简单易行,且对离子有较大接受角,没有质量歧视等。但这种导向装置对离子的初始位置和动能有一定的要求,有些时候不好操作,在应用上有一定的局限性^[41]。

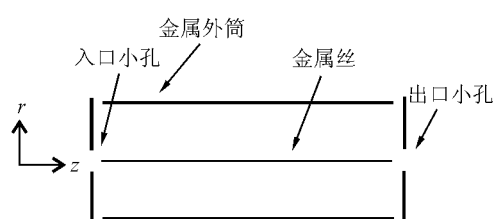


图 10 静电离子导向装置结构示意图

Fig. 10 Schematic of an electrostatic ion guide

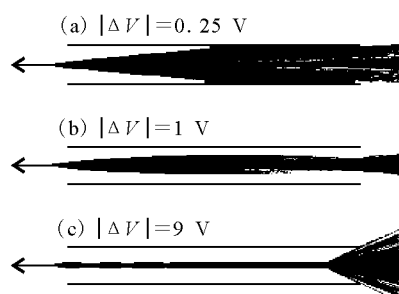


图 11 SIMION 程序模拟不同电势差 (ΔV) 下离子 (m/z 1 000) 的飞行轨迹

Fig. 11 Ion trajectories calculated with SIMION for ions with m/z 1000 and three different $|\Delta V|$ values

2 展 望

随着能源、环境、卫生和生命科学等领域的快速发展,人们对质谱仪器提出了更高的要求。作为质谱仪离子光学系统的重要组成部分,质谱离子导向装置的性能好坏直接关系到检测灵敏度。目前,随着理论研究的发展和加工制造技术的进步,静电透镜、多极杆等传统离子传导技术日臻成熟,离子漏斗等新技术在离子传输质量范围、传输效率、离子聚焦等方面也正得到不断提升,一些新方法新概念也不断被提出。离子导向

技术的进步同时推动了质谱分析仪器及其他学科领域的发展,为人们更好地认知世界、解决问题发挥着重要的作用。

参考文献:

- [1] WOLLNIK H. Ion optics in mass spectrometers [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 1999, 34 (10): 991-1 006.
- [2] HEDDLE D, KUREPA M. The focal properties of three-element electrostatic electron lenses [J]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1970, 3(7): 552.
- [3] HEDDLE D. The design of three-element electrostatic electron lenses [J]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1969, 2(12): 1 046.
- [4] ADAMS A, READ F. Electrostatic cylinder lenses II: Three element einzel lenses [J]. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1972, 5 (2): 150.
- [5] CHANG T, THOMSON M, KRATSCHEMER E, et al. Electron - beam microcolumns for lithography and related applications [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 1996, 14 (6): 3 774-3 781.
- [6] ROBBINS M D, YOON O K, ZULETA I, et al. Computer-controlled, variable-frequency power supply for driving multipole ion guides [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79 (3): 034702.
- [7] BOYD K J, LAPICKI A, AIZAWA M, et al. A phase-space-compressing, mass-selecting beamline for hyperthermal, focused ion beam deposition [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1998, 69 (12): 4 106.
- [8] GUZOWSKI J R, HIEFTJE G M. Characteristics of a rf-only hexapole ion-guide interface for plasma-source time-of-flight mass spectrometry [J]. *J Anal At Spectrom*, 2001, 16 (8): 781-792.
- [9] RÖTTGEN M A, JUDAI K, ANTONIETTI J M, et al. Conical octopole ion guide: Design, focusing, and its application to the deposition of low energetic clusters [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(1): 013302.
- [10] BLEWETT J P. Radial Focusing in the Linear Accelerator [J]. *Physical Review*, 1952, 88 (5): 1 197-1 199.
- [11] DAWSON P H. Quadrupole mass spectrometry

- and its applications [M]. Amsterdam; Elsevier Scientific Pub Co, 1976.
- [12] WEI J, RANDALL E P. Transmission characteristics of RF-only devices: quadrupoles and octupoles as ion pipes. Extrel Application Note RA_2005C, Poster presented at the 46th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, Orlando, FL, 1998.
- [13] BERKOUT V D, DOROSHENKO V M. Improving the quality of the ion beam exiting a quadrupole ion guide [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2006, 17 (3): 335-340.
- [14] CHERNUSHEVICH I V, THOMSON B A. Collisional cooling of large ions in electrospray mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76 (6): 1 754-1 760.
- [15] CHA B, BLADES M, DOUGLAS D. An interface with a linear quadrupole ion guide for an electrospray-ion trap mass spectrometer system [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72 (22): 5 647-56 54.
- [16] GERLICH D. Inhomogeneous rf fields: A versatile tool for the study of processes with slow ions. [J]. *Advances in chemical physics series*, 1992, 82(1): 1-176.
- [17] DEHMELT H G. Radiofrequency spectroscopy of stored ions I: Storage [J]. *Advances in Atomic and Molecular Physics*, 1968, 3: 53-72.
- [18] SHAFFER S A, TOLMACHEV A, DAVID C, et al. Characterization of an improved electrodynamic ion funnel interface for electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71 (15): 2 957-2 964.
- [19] KIM T, TOLMACHEV A V, HARKEWICZ R, et al. Design and implementation of a new electrodynamic ion funnel [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72 (10): 2 247-2 255.
- [20] BELOV M E, GORSHKOV M V, UDSETH H R, et al. Zeptomole-sensitivity electrospray ionization-Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of proteins [J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72 (10): 2 271-2 279.
- [21] BELOV M E, GORSHKOV M V, UDSETH H R, et al. Initial implementation of an electrodynamic ion funnel with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2000, 11 (1): 19-23.
- [22] SHAFFER S A, DAVID C, ANDERSON G A, et al. An ion funnel interface for improved ion focusing and sensitivity using electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1998, 70 (19): 4 111-4 119.
- [23] KIM T, TANG K, UDSETH H R, et al. A multicapillary inlet jet disruption electrodynamic ion funnel interface for improved sensitivity using atmospheric pressure ion sources [J]. *Analytical Chemistry*, 2001, 73 (17): 4 162-4 170.
- [24] PAGE J S, TANG K, SMITH R D. An electrodynamic ion funnel interface for greater sensitivity and higher throughput with linear ion trap mass spectrometers [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 265 (2/3): 244-250.
- [25] SHAFFER S A, TANG K, ANDERSON G A, et al. A novel ion funnel for focusing ions at elevated pressure using electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Rapid communications in mass spectrometry*, 1997, 11 (16): 1 813-1 817.
- [26] TANG K, SHVARTSBURG A A, LEE H N, et al. High-sensitivity ion mobility spectrometry/mass spectrometry using electrodynamic ion funnel interfaces [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, 77 (10): 3 330-3 339.
- [27] KELLY R T, TOLMACHEV A V, PAGE J S, et al. The Ion Funnel: Theory, Implementations, and applications [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2010, 29 (2): 294-312.
- [28] WHITEHOUSE C M, DREYER R N, YAMASHITA M, et al. Electrospray interface for liquid chromatographs and mass spectrometers [J]. *Analytical Chemistry*, 1985, 57 (3): 675-679.
- [29] LIN B, SUNNER J. Ion transport by viscous gas flow through capillaries [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 1994, 5 (10): 873-885.
- [30] HARS G, MEUZELAAR HLC. Flexible ion conduit for use under rarefied atmospheric conditions [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1997, 68 (9): 3 351-3 356.
- [31] PAGE J S, MARGINEAN I, BAKER E S, et al. Biases in Ion Transmission Through an Electrospray Ionization-Mass Spectrometry Capillary Inlet [J]. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 2009, 20 (12): 2 265-2 272.

- [32] ROCKWOOD A L, BUSMAN M, UDSETH H R, et al. Thermally induced dissociation of ions from electrospray mass spectrometry [J]. Rapid communications in mass spectrometry, 1991, 5 (12): 582-585.
- [33] MOURAD W, PAULY T, HERB R. Orbitron Ionization Gauge [J]. Review of Scientific Instruments, 1964, 35 (6): 661-665.
- [34] KENIGSBURG A, LEON J, SHAFRIR N H. Parameter analysis of an electrostatic particle guide using radioactive recoil ions [J]. Nuclear Instruments and Methods, 1978, 148 (3): 605-612.
- [35] MARTO J A, GUAN S, MARSHALL A G, et al. Wide-mass-range axialization for high-resolution Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of externally generated ions [J]. Rapid communications in mass spectrometry, 1994, 8 (8): 615-620.
- [36] BONDARENKO P, MACFARLANE R. A new electrospray-ionization time-of-flight mass spectrometer with electrostatic wire ion guide [J]. International journal of mass spectrometry and ion processes, 1997, 160 (1/2/3): 241-258.
- [37] MARTO J A, MARSHALL A G, MAY M A, et al. Ion trajectories in an electrostatic ion guide for external ion source fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1995, 6 (10): 936-946.
- [38] HANSON C D, JUST C L. Selective background suppression in MALDI-TOF mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 1994, 66 (21): 3 676-3 680.
- [39] ZHANG R, LEI W, MOLINA L T, et al. Ion transmission and ion/molecule separation using an electrostatic ion guide in chemistry ionization mass spectrometry [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2000, 194 (1): 41-48.
- [40] ZHANG R, MOLINA L T, MOLINA M J. Development of an electrostatic ion guide in chemical ionization mass spectrometry [J]. Review of Scientific Instruments, 1998, 69(11): 4002.
- [41] GUAN S, MARSHALL A G. Stacked-ring electrostatic ion guide [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 1996, 7 (1): 101-106.

=====

2012 年全国有机质谱学术会议(第一轮通知)

全国有机质谱学术交流会定于 2012 年 10 月 11~16 日在云南西双版纳召开。本届会议由中国分析测试协会主办、清华大学分析中心承办,会议筹备组仍坚持历届有机质谱学术会议重论文、多交流,少花钱、多办事,义务奉献,为发展我国有机质谱学科服务多作贡献的方针,办好学术交流会。会议设有大会报告,专题讨论,优秀论文评选,质谱公司介绍质谱技术新发展和应用报告。现将有关事项通知如下:

一、征文要求

会议论文投稿截止日期:2012 年 6 月 30 日。会议征稿内容、论文投稿方式、录用情况查询请登录会议网站 www.ms-china.org 查询。

二、会议注册

欲参加会议的科技人员,请于 2012 年 8 月 30 日前登录会议网站: www.ms-china.org 进行在线注册;也可下载报名表填写后并加盖公章于 2012 年 8 月 30 日前(以邮戳为准)寄至北京市海淀区清华园清华大学分析中心,梁建华老师收;或者通过电子邮件发送至 liangjh@mail.tsinghua.edu.cn。第二轮通知中说明投稿是否被录用。与会者应积极参加大会交流,会议期间,服从学术会安排,不允许个人外出旅游和办私事。学术会议,恕不接待携带小孩的人员。

会议联系人:梁建华

地 址:北京市海淀区清华园清华大学分析中心,邮 编:100084;

电 话:010-62771139;

E-mail: liangjh@mail.tsinghua.edu.cn。

主办单位:中国分析测试协会

承办单位:清华大学分析中心