

频率扫描四极离子阱质谱系统研究

崔芬萍¹ 裴世金² 刘彦力¹ 陈玉林¹

(¹ 南京信息工程大学数理学院, 江苏 南京 210044; ² 兰州理工大学技术工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要 电荷检测四极离子阱(QIT)质谱是一种快速测量微米粒子如生物细胞和气溶胶质量的有效技术, 这种技术通常是在低真空条件下扫描交流场的频率来实现的。介绍了一种计算单个粒子在阱中抛出时喷射点(q_{eject})的方法, 并分析了喷射点随缓冲气体变化情况。实验采用 NIST 聚苯乙烯球作为标准样品, 离子阱的频率扫描范围为 450~100 Hz, 以扫描速率为 70 Hz/s 线性扫描, 交流电压恒定为 1617 V, 在有 5.33 Pa 氦气作为缓冲气体时, 测量得到粒子的喷射点平均值为 0.952, 而同样条件下, 没有缓冲气体时, 粒子的喷射点平均值为 0.947, 平移了 0.5%。结果表明缓冲气体对于离子阱中粒子的喷射有一定的影响。

关键词 四极离子阱; 激光诱导声学解吸附; 质荷比

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS200929s1.0223

Study on the Frequency-Scan Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry

Cui Fenping¹ Pei Shijin² Liu Yanli¹ Chen Yulin¹

¹ College of Math & Physics,

Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China

² College of Technology and Engineering,

Lanzhou University of Science & Technology, Lanzhou, Gansu 730050, China

Abstract Charge detection quadrupole ion trap (QIT) mass spectrometry (MS) is an effective technique for high-speed mass analysis of micron-sized particles such as biological cells and aerosols. In this technique, the trap can be operated by scanning the frequency of the ac field under a low-vacuum condition. This paper describes a calibration method which involves determination of the points of ejection (q_{eject}) of the individual particles to be analyzed how the ejection points vary with the pressure of buffer gas. Using NIST polystyrene size as the test samples, a mean ejection point of $q_{\text{eject}} = 0.952$ is attained at the trap driving voltage amplitude of 1617 V, with He buffer gas pressure of 5.33 Pa, and a frequency scan rate of 70 Hz/s over the scan range of 450~100 Hz. The mean value (0.947) of q_{eject} is measured without the buffer gas. The result indicates the buffer gas has an effect on the ejection point of particle in the trap.

Key words quadrupole ion trap; laser-induced acoustic desorption (LIAD); mass-to-charge ratio

1 引 言

对于直径在 0.01~100 μm 粒子质量的精确测量对于表征大气气溶胶、病毒、细菌以及微粒材料是很有意义的。然而, 传统的质谱仪无法测量这么重的粒子。当使用四极离子阱作为微米粒子秤时, 应用于环形电极或者帽电极上的交流场的频率一般是在 1 kHz 或者更少。由于频率很低, 为了获得较高的质量测量准确度, 仅仅分析一个粒子可能就需要几秒钟甚至几分钟, 这就限制了这种技术的实际应用^[1~3]。带有光学探测技术的音频四极离子阱则对

这一尺寸范围的粒子质量提供了可选择的测量手段^[1,4]。最近的实验^[5]证实了这些粒子能够采用一个电荷探测板来探测, 这种探测板能够直接测量粒子所带电荷绝对数值。这种新发展的技术成功应用于测量聚苯乙烯微米粒子, 癌细胞以及红细胞^[6]的总干重。

在频率扫描模式下用四极离子阱来分析高质量生物分子首次由 Schlunegger 等^[7]证明, 他们在 200 V 的恒定电压下, 在驱动频率为 30~10 kHz 的范围内, 对离子阱做了扫描, 获得了 IgG 的质谱。然

基金项目: 南京信息工程大学科研基金(20070055)资助项目。

作者简介: 崔芬萍(1980—), 女, 硕士, 讲师, 主要从事环境光谱学和质谱学方面的研究。E-mail: cuifenping@nuist.edu.cn

而,这种频率扫描范围很大,当研究较大的生物分子或者生物粒子时,没有合适的探测器来测量,所以至今关于频率扫描四极离子阱质谱的报道仍然很少。自从生物粒子离子化新方法——激光诱导声学解吸附(LIAD)发展以后,四极离子阱质谱才得到一定的发展。为了有效捕获生物粒子,通常在阱中留有缓冲气体,然而,这种缓冲气体怎样影响离子阱中粒子的喷射则是个重要的问题。

本文介绍的是一种计算单个粒子在阱中抛出时喷射点(q_{eject})的方法,并分析喷射点随缓冲气体变化情况。

2 理 论

对于以单极模式工作的四极离子阱,离子阱的两个参量分别定义为

$$\beta_z = \frac{2\omega_z}{\Omega}, \quad (1)$$

和

$$q_z = \frac{4ZeV_{\text{ac}}}{mr_0^2\Omega^2}, \quad (2)$$

式中 ω_z 为轴向本征频率, Ω 为阱的驱动频率, Z 为电荷数, e 为单位电荷, V_{ac} 为阱的驱动电压, m 为离子质量, r_0 为环形电极的半径, q 为抛出参量值。对于一个理想的四极离子阱,在 $\beta_z = 1$ 时 $q_{\text{eject}} = 0.908$,然而,这个点会随着离子阱的缺陷而移动。实验中,根据(1)式直接测量在离子阱中振荡的单个带电离子的轴向本征频率 ω_z 值从而得到 β_z 的数值,然后计算出在 $\beta_z \leq 0.2$ 时离子的质荷比,在 $\beta_z \leq 0.2$ 时,赝势(pseudopotential)近似为

$$\beta_z = \frac{q_z}{\sqrt{2}}, \quad (3)$$

$$\frac{m}{Ze} = \frac{\sqrt{2}V_{\text{ac}}}{r_0^2\Omega\omega_z}, \quad (4)$$

知道 m/Ze 值,根据 r_0 , Ω 和 V_{ac} ,就可以根据式得到 q_z 值。

另外,有关离子阱的囚禁频率逐渐减小时离子的实时喷射行为可以从已测量的喷射频率(Ω_{eject}),然后根据(2)式计算得到离子 q_{eject} 值

$$q_{\text{eject}} = \frac{4\pi^2 V_{\text{ac}} C}{\Omega_{\text{eject}}^2}, \quad (5)$$

式中参量 C 定义为

$$C = \frac{Ze}{mr_0^2\pi^2}. \quad (6)$$

3 实 验

实验样品采用的是 NIST 聚苯乙烯球(SRM

1692),根据厂家提供的参数,该乙烯球的直径为 $2.982 \mu\text{m}$,标准偏差为 $0.016 \mu\text{m}$,密度为 1.05 g/cm^3 ,根据密度计算可得到乙烯球的平均质量为 $1.46 \times 10^{-14} \text{ kg/particle}$ 。实验装置与前期报道中所使用的装置^[6,8]类似,这里只做简要介绍。采用激光诱导声学解吸附(LIAD)来喷射硅晶片上带电微米粒子,粒子通过环形电极上四个洞的其中一个进入离子阱中而被捕获。实验时在两个帽电极上加5 V交流电,改变交流电的频率来抛出粒子最后得到单个粒子,采用快速傅里叶变换(FFT)得到粒子的运动频率 ω_r ,然后经频率扫描抛出粒子,用电荷检测板检测粒子的喷射频率,由此计算粒子抛出的 q_z 值。

4 结果与讨论

图1是 $3 \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯球粒子的单扫描质谱。图中横坐标表示粒子的质荷比(m/z),纵坐标表示粒子所带的电荷数(z)。实验中,粒子的质荷比是由粒子被抛出离子阱时的频率决定,而粒子所带的电荷数则由电荷检测板所检测到的电信号强度给出。从图中读出粒子的质荷比和所带的电荷数,从而得到粒子的质量。

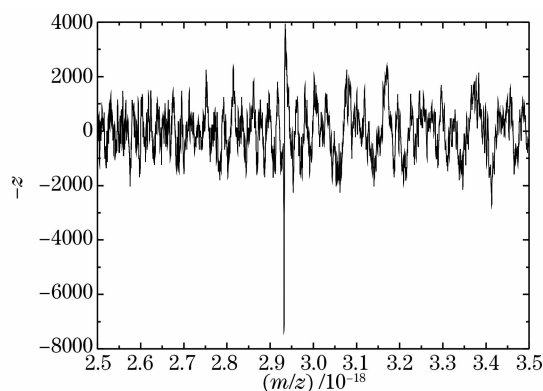


图1 $3 \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯球的单扫描质谱

Fig. 1 Single scan mass spectrum of polystyrene size with a nominal diameter of $3 \mu\text{m}$

图2表示单个粒子径向运动傅里叶变换谱。从图中可以得到粒子的运动频率 ω_r ,根据粒子的质荷比(m/z)以及给定的环电极半径(r_0),阱的驱动频率(Ω),驱动电压(V_{ac})可以计算出 q_z 值。为了直接得到粒子的抛出点,我们逐渐降低阱的驱动频率(一般是在5 s内)实时监测粒子的喷射行为,从频率扫描谱中得到喷射频率(Ω_{eject}),再利用(5)式计算得到 q_{eject} 值。

图3是有缓冲气体(●表示)和无缓冲气体(□

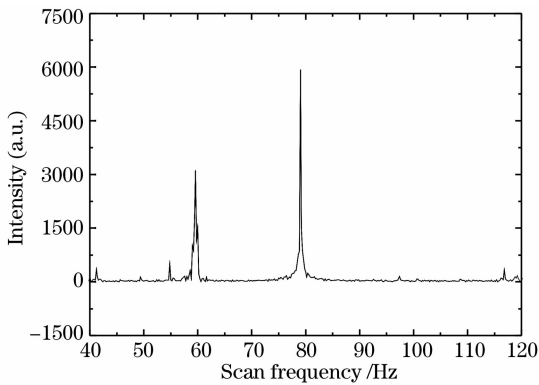


图 2 单个粒子径向运动傅里叶变换谱

Fig. 2 Fourier-transform spectrum of single particle motions in the radial direction

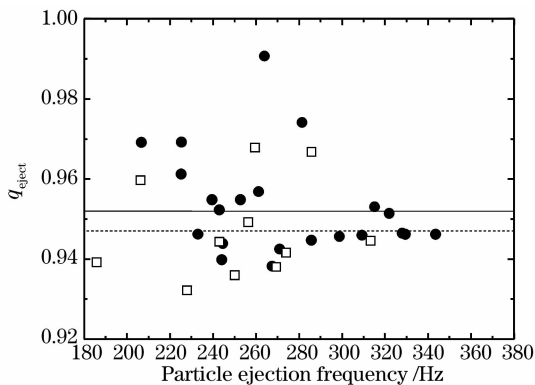


图 3 有缓冲气体(●)和无缓冲气体(□)单个粒子 q_{eject} 测量

Fig. 3 Single particle measurements of q_{eject} with (●) and without (□) 5.33 Pa of He buffer gas

表示)存在下 $3 \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯球粒子测量结果。测量时,阱的频率扫描范围为 $450 \sim 100 \text{ Hz}$,以线性方式扫描,扫描速度为 70 Hz/s ,交流电压恒定为 $V_{\text{ac}} = 1617 \text{ V}$,充入 5.33 Pa 氦气作为缓冲气体,逐个测量十一个带有不同数量电荷的粒子,因粒子所带电荷数量不同,因此喷射的频率也不同。经测量, q_{eject} 的平均值为 0.952 (如图 3 中实线所示)。在不使用缓冲气体,而保持其他实验条件不变的情况下,经测量, q_{eject} 的平均值为 0.947 (如图 3 中虚线所示),从图中可以看到,在没有缓冲气体的情况下,喷射点平移

了 0.5% ,因此,缓冲气体是造成粒子喷射时喷射点 q_{eject} 发生移动的原因。

5 结 论

以 NIST 聚苯乙烯球标准粒子作为测试样品,在有缓冲气体和无缓冲气体两种条件下,对离子阱中粒子做了频率扫描,实验结果表明,在两种条件下,阱中粒子发生喷射的平均喷射点 q_{eject} 发生了变化,得出了缓冲气体对于离子阱中粒子的喷射有一定影响的结论。

参 考 文 献

- 1 Wen-Ping Peng, Yong Cai, Huan-Cheng Chang. Optical detection methods for mass spectrometry of macroions [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2004, **23**(6):443~465
- 2 Wen-Ping Peng, Yi-Chang Yang, Ming-Wei Kang *et al.*. Laser-induced acoustic desorption mass spectrometry of single bioparticles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, **45**(9):1423~1426
- 3 Wen-Ping Peng, Yi-Chang Yang, Chung-Wei Lin *et al.*. Molar mass and molar mass distribution of polystyrene particle size standards [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, **77**(21):7084~7089
- 4 Adam John Trevis. Ion Trap Studies of Single Microparticles: Optical Resonances and Mass Spectrometry [D]. Melbourne: The University of Melbourne, 2006. 87
- 5 Wen-Ping Peng, Huan-Chang Lin, Hsin-Hung Lin *et al.*. Charge-monitoring laser-induced acoustic desorption mass spectrometry for cell and microparticle mass distribution measurement [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**(21):3865~3871
- 6 Zongxiu Nie, Fenping Cui, Yan-Kai Tzeng *et al.*. High-speed mass analysis of whole erythrocytes by charge-detection quadrupole ion trap mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2007, **79**(19):7401~7407
- 7 Urs P. Schlunegger, Markus Stoeckli, Richard M. Caprioli. Frequency scan for the analysis of high mass ions generated by matrix-assisted laser desorption/ionization in a Paul trap [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1999, **13**(18): 1792~1796
- 8 Cui Fenping, Pei Shixin. Mass determination of polystyrene particle by charge detection ion trap mass spectroscopy [J]. *Journal of Northwest Normal University (Natural Science)*, 2007, **43**(5):71~74
崔芬萍,裴世鑫. 用电荷检测离子阱质谱技术测量聚苯乙烯球粒子的质量[J]. 西北师范大学学报(自然科学版), 2007, **43**(5): 71~74