

## KVADRUPÓLOVÝ ANALYZÁTOR A IONTOVÉ PASTI

VLADIMÍR HAVLÍČEK a FRANTIŠEK TUREČEK

Mikrobiologický ústav AV ČR, Vídeňská 1083, 142 20  
Praha 4  
vvhavlic@biomed.cas.cz, fturecek@yahoo.com

Došlo 29.11.19, přijato 10.1.20.

Klíčová slova: kvadrupólové pole, kvadrupólový hmotnostní analyzátor, Mathieuova rovnice, diagram stability, typy skenů, trojrozměrná iontová past, tandemová spektra, lineární iontová past, radiální sken, axialní sken

## Obsah

1. Úvod
2. Kvadrupólový analyzátor
3. Kvadrupólové pasti
  - 3.1. Základy záchytu iontů v kvadrupólové pasti
  - 3.2. Kvadrupólová past jako hmotnostní spektrometr
4. Závěr

## 1. Úvod

Oba dva typy hmotnostních analyzátorů jsou v oboru hmotnostní spektrometrie velmi rozšířeny, vyznačují se velkou robustností, relativně snadnou obsluhou i údržbou a, v případě pasti, také menšími nároky na vakuum. Rovněž jsou velmi vhodné pro spojení se separačními technikami. Jejich společnou podstatou je oscilující elektrické pole ovlivňující trajektorii nabitých částic, které tímto polem procházejí nebo jsou v něm zachyceny. Princip kvadrupólu i třídimensionální kvadrupólové iontové pasti jako perspektivních hmotnostních analyzátorů popsali W. Paul a H. Steinwedel v roce 1953 (cit.<sup>1</sup>).

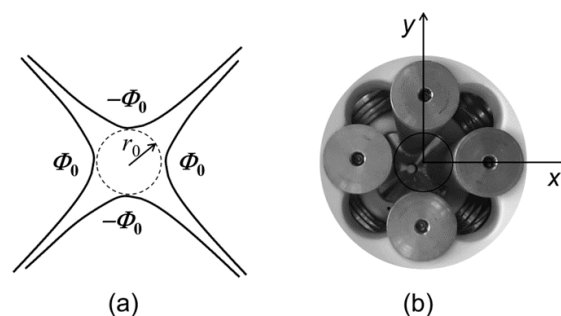
## 2. Kvadrupólový analyzátor

Kvadrupól (Q), jako průletová varianta hmotnostního analyzátoru, je tvořen čtyřmi přesně paralelními póly, které jsou umístěny v rozích čtverce ve směru podélné ( $z$ -ové) osy souřadnic. Póly mohou být zhotoveny jako velmi přesně vysoustružené kovové tyče o kruhovém, hyperbolickém nebo jiném průřezu nebo pokovené keramické tyče aproximující ideální hyperbolickou geometrii (obr. 1). Na tyče je vloženo napětí složené ze stejnosměrných složek  $U$  a  $-U$  a vysokofrekvenční složky  $V = V_0 \cos \omega t$ , kde  $V_0$  je ampli-

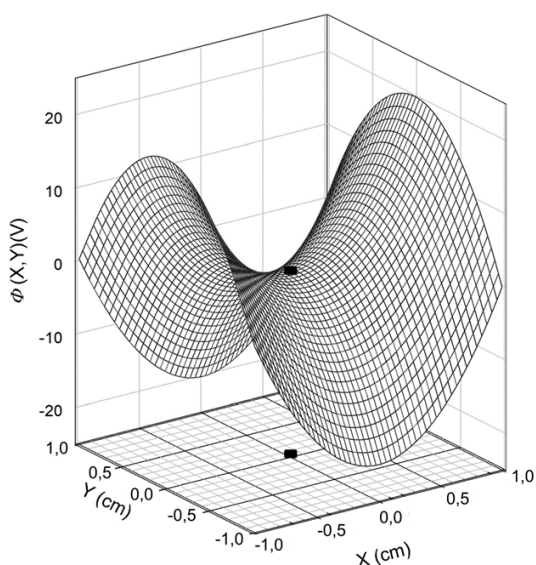
tuda vloženého napětí,  $\omega$  je úhlová frekvence a  $t$  je čas. Radiofrekvenční složky jsou fázově posunuty o  $180^\circ$  tak, že dvojice protilehlých tyčí mají stejnou polaritu, která se periodicky mění. Ionty vstupující do kvadrupólu jsou v rovině  $x, y$  vystaveny potenciálu  $\Phi$ , který je vyjádřen rovnicí (1), kde  $\Phi_0$  je rozdíl potenciálů na tyčích v ose  $x$  a  $y$ , neboli dvojnásobek potenciálu tyčí vzhledem k potenciálové referenci, a  $r_0$  je vepsaný poloměr mezi tyčemi (viz obr. 1)<sup>2,3</sup>. Potenciál podél osy  $z$  je uvnitř kvadrupólu konstantní,  $d\Phi/dz = 0$ , takže ionty se pohybují bez urychlení se  $z$ -ovou složkou rychlosti, s kterou vstoupily do kvadrupólu.

$$\Phi(x, y) = \frac{\Phi_0}{2r_0^2}(x^2 - y^2) \quad (1)$$

Rozdělení potenciálu  $\Phi$  v rovině  $x, y$  uvnitř kvadrupólu (obr. 2) ukazuje, že dráha iontu je stabilní pouze ve fyzikálně nere realizovatelném bodu o  $x$  i  $y = 0$ . V ostatních polohách je kladně nabitý ion vystaven dostředivé síle v ose odpudivého kladného potenciálu ( $x$  na obr. 2) a odstředivé síle v ose přitažlivého potenciálu ( $y$ ). Poloha iontu v tomto statickém uspořádání je proto nestabilní a vedla by k jeho vypuzení směrem k bližší opačně nabitě elektrodě (tyči). Podstata kvadrupólového filtru spočívá v kombinaci složky stejnosměrné,  $\pm U$ , a časově proměnné,  $V = V_0 \cos \omega t$ , která periodicky mění směr dostředivé a odstředivé síly. To je vyjádřeno pohybovou rovnicí (2) a symetricky pro napětí  $-U$  aplikované na elektrody v ose  $y$ . Vztah (2) je nejčastěji uváděn v zobecněné podobě tzv. Mathieuovy rovnice (3), kde  $u$  je odchylka podle souřadnice  $x$  nebo  $y$ ,  $\xi = \omega t/2$  a parametry  $a_u$  a  $q_u$  jsou vyjádřeny vztahy (4) a (5), kde platí, že  $a_y = -a_x$  a  $q_y = -q_x$ .



Obr. 1. Příčný řez kvadrupóly s teoretickým uspořádáním hyperbolických pólů o vepsaném poloměru  $r_0$  a aplikovaném potenciálu  $\Phi_0$  (a) a uspořádáním kulatých tyčí (b), kde poloměr tyče je roven 1,136-násobku poloměru vepsané kružnice (cit.<sup>2</sup>)



Obr. 2. Potenciál kvadrupólového pole  $\Phi(X,Y)$  s vepsaným poloměrem  $r_0 = 1,0$  cm a aplikovaným potenciálem  $\Phi_0 = 10$  V

$$m \left( \frac{d^2 x}{dt^2} \right) = -2e \frac{(U + V \cos \omega t)x}{r_0^2} \quad (2)$$

$$\frac{d^2 u}{d\xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (3)$$

$$a_x = \frac{8eU}{mr_0^2 \omega^2} \quad (4)$$

$$q_x = \frac{-4eV}{mr_0^2 \omega^2} \quad (5)$$

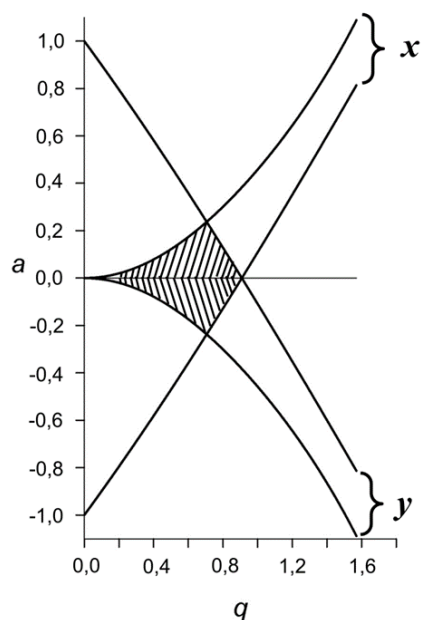
Zajímavostí je, že řešení této rovnice popsal E. Mathieu již v roce 1868 v práci o vibracích bubnových membrán<sup>4</sup>. Obecné řešení rovnice (3) (cit.<sup>5</sup>) vede k periodickému pohybu iontu v rovině kolmé na podélnou osu kvadrupólu. Trajektorie, v nichž amplituda pohybu iontů podél os  $x$  a  $y$  je omezena, se nazývají stabilní, protože takové ionty projdou kvadrupólovým filtrem a mohou být detegovány, zatímco ionty s nestabilními trajektoriemi jsou vymrštěny ven. To se nejčastěji znázorňuje tzv. diagramem stability v souřadnicích parametrů  $a$  a  $q$  (obr. 3), který udává oblasti stabilních trajektorií v osách  $x$  a  $y$ . Průsečík těchto oblastí je tzv. oblast stability prvního řádu, která charakterizuje průlet iontů kvadrupólem. Hodnota průsečíku s osou  $q$ ,  $q = 0,908$ , udává ion o nejnižším  $m/z$ , který proletí se stabilní trajektorií při daných hodnotách  $V$ ,  $r_0$  a  $\omega$ , viz vztah (5). Je-li kvadrupól nastaven na hodnotu blízkou  $q = 0,706$ , funguje jako filtr iontů o proměnné šířce

pásma  $m/z$  dané hodnotou parametru  $a$ . Např. při  $a = 0$  (čistě radiofrekvenční mód) propouští kvadrupól ionty v širokém rozmezí  $m/z$ , čehož se využívá k hmotnostně neselektivní transmisii iontů mezi jinými složkami iontové optiky. Nastavením  $q = 0,706$  a parametru  $a$  blízko k vrcholu diagramu jsou naopak odfiltrovány ionty s  $m/z$  nižším ( $q > 0,706$ ) i vyšším ( $q < 0,706$ ) než je  $m/z$  vybraného iontu. Je třeba zmínit, že ionty o hodnotách  $a$  a  $q$  ve špičce diagramu stability mají velké amplitudy oscilací v rovině  $x,y$ , a jsou proto náchylné na ztráty rozptylem při výstupu skrz okrajové pole kvadrupólu.

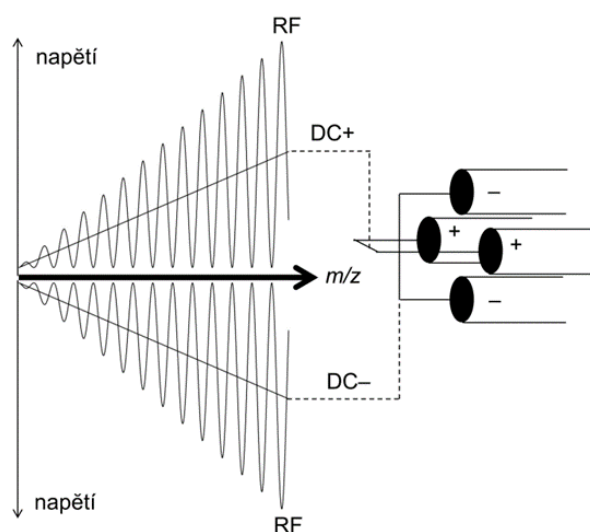
Rozvoj hmotnostního spektra (sken) se děje plynulou změnou hodnot stejnosměrného napětí  $U$  a amplitudy  $V_0$  podle vztahu (6) (cit.<sup>2</sup>), který vyplývá z hodnot  $a$  a  $q$  ve špičce diagramu a rovnic (4) a (5) (obr. 4). Během skenu odpovídá vloženému kladnému napětí  $U$  na jednu dvojici tyčí ( $x$ ) záporné napětí  $-U$  na druhém páru ( $y$ ) a podobně pro okamžité hodnoty proměnného napětí  $V$ . Vzájemný poměr těchto veličin je při skenu konstantní a nastavení posunu  $U_0$  určuje šířku píku, čili rozlišení ve spektru. Sken je lineární v čase a

$$U = 0,16784V_0 - U_0 \quad (6)$$

probíhá od nízkých napětí (nízké  $U$  and  $V_0$ ) k vyšším (obr. 4). Jednou z velkých předností kvadrupólů je to, že umožňují velmi rychlý sken nebo změnu potenciálů řádově v milisekundách, což je do značné míry dáno nízkou kapacitancí tyčí. Další velkou předností je to, že kvadrupól je schopen přijímat ionty v poměrně širokém rozsahu vstupních úhlů. Vstup a výstup iontů není fyzicky omezen štěrbinami, což dodává kvadrupólovému filtru výtečnou



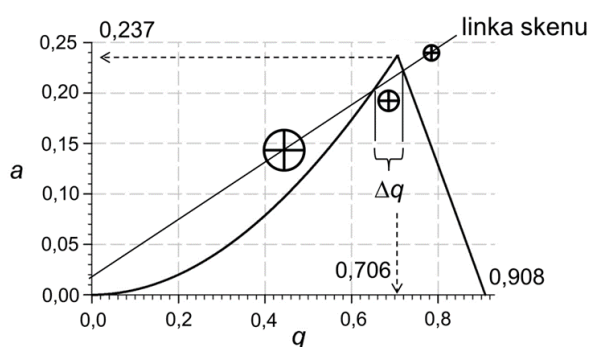
Obr. 3. Diagram stability iontových trajektorií v souřadnicích  $a$  a  $q$ . Oblasti stability v osách  $x$  a  $y$  se protínají ve šrafované oblasti



Obr. 4. Skenování kvadrupólového hmotnostního filtru rozvojem stejnosměrného (DC) a střídavého napětí (RF) na tyčích

transmisi, takže kvadrupólové hmotnostní spektrometry patří k nejcitlivějším analyzátorům.

Sken a rozlišení je alternativně znázorněno na obr. 5, kde je skenová linka zobrazena v diagramu  $a, q$ . Je zřejmé, že všechny ionty procházející kvadrupólem mají stejnou šířku  $\Delta m/z$  úměrnou  $\Delta q$ . To je výhodné pro digitální záznam, při kterém je intenzita každého píku ve spektru měřena se stejným počtem bodů. Rozlišení kvadrupólu je nastavitelné posunem linky skenu a často je dáno jako  $\Delta m/z = 1$ , t.j. jednotkové rozlišení na všech hodnotách  $m/z$ . Ačkoliv řešení Mathieuovy rovnice dává matematicky přesné rozlišení stabilních a nestabilních trajektorií iontů, nestabilita je dynamická veličina, u níž amplituda oscilací



Obr. 5. Skenová linka a rozlišení kvadrupólu v diagramu stability  $a, q$ . Šířka pásma ( $\Delta q$ ) umožňuje průchod iontu o hmotnosti označené symbolicky kroužkem s křížem, zatímco ionty s hmotností vyšší (větší kroužek) nebo nižší (menší kroužek) nejsou propuštěny

iontů roste s časem. To znamená, že ion musí v kvadrupólu strávit určitý minimální čas daný poměrem délky analyzátoru a rychlosti iontu,  $v = (2zeV_{\text{ion}}/m)^{1/2}$ , kde  $V_{\text{ion}}$  je urychlovací potenciál při vstupu iontů do kvadrupólu. Obvykle se udává, že ion o teoreticky nestabilní dráze musí projít nejméně 20 oscilacemi v kvadrupólu, aby dostatečně vzrostla amplituda oscilací a ion byl odfiltrován<sup>2</sup>. Proto je kinetická energie iontů vstupujících do kvadrupólu typicky udržována na nízkých hodnotách okolo 1–5 eV. K tomu, aby se zaručila konstantní šířka píku během skenu  $m/z$ , je třeba rovněž skenovat urychlovací potenciál tak, aby ionty o různých  $m/z$  měly stejnou rychlost a dobu setrvání v analyzátoru. Dalším důsledkem skenu urychlovacího potenciálu je to, že ionty o různém  $m/z$  vystupující z kvadrupólu stráví stejný čas v okrajovém poli, čímž se zamezí diskriminaci vlivem rozptylu.

### 3. Kvadrupólové pasti

#### 3.1. Základy záchytu iontů v kvadrupólové pasti

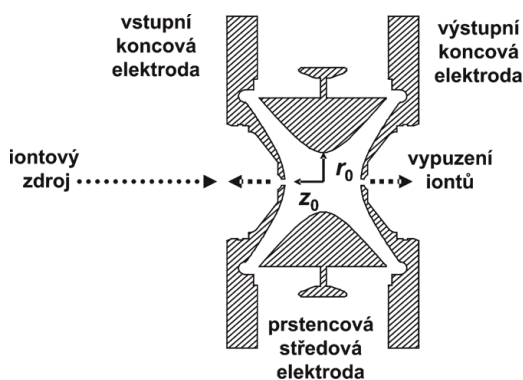
Radiofrekvenční kvadrupólová past byla původně vyvinuta za účelem uchování izolovaných iontů a elektronů ve vakuu a sloužila hlavně fyzikálním měřením<sup>6</sup>. Trvalo řadu let, než byla kvadrupólová past použita jako hmotnostní analyzátor založený na tzv. principu hmotnostní nestability<sup>7</sup>. Trojrozměrnou kvadrupólovou past<sup>5</sup> si lze představit jako výsledek svinutí kvadrupólového filtru s hyperbolickými tyčemi v rovině  $x, y$ . Elektrody v ose  $x$  se stanou prstencovou středovou elektrodou (ring electrode) o hyperbolickém průřezu a vepsaném poloměru  $r_0$ . Elektrody v ose  $y$  se změny v koncové hyperbolické elektrody jako čepičky (endcaps) zakrývající vnitřní prostor pasti a umístěné ve vzdálenosti  $2z_0$  (obr. 6). Tato past má tedy rotační vlnovou symetrii a její vnitřní rozměry jsou popsány souřadnicemi poloměru  $r$  a osy  $z$ . Pro uspořádání elektrod platí obecně, že asymptoty hyperbolových ploch mají sklon  $\pm 1/\sqrt{2}$ , což odpovídá úhlu  $35,264^\circ$  vzhledem k rovině radiální osy  $r$ . Pro vnitřní rozměry tzv. ideální kvadrupólové pasti platí, že

$$r_0^2 = 2z_0^2$$

Nastavením potenciálu  $\Phi_0$  na prstencovou elektrodu se vytváří uvnitř pasti pole  $\Phi(r, z)$  dané vztahem (7), z něhož vyplývá, že ve středu pasti ( $r$  i  $z = 0$ ) je nenulový potenciál, který je roven  $\Phi_0/2$  pro past s ideálními rozměry. Potenciál v pasti roste podle os  $r$  a  $z$  v závislosti na znaménku vloženého potenciálu  $\Phi = U + V\cos\Omega t$ , kde  $U$  a  $V$  je vložené stejnosměrné a střídavé napětí o úhlové frekvenci  $\Omega$ . Typické operační frekvence iontových pasti,  $f = \Omega/2\pi$ , se pohybují v rozmezí desítek kHz až 1,2 MHz.

$$\Phi = \frac{\Phi_0 (r^2 - 2z^2)}{r_0^2 + 2z_0^2} + \frac{2\Phi_0 z_0^2}{r_0^2 + 2z_0^2} \quad (7)$$

Z pohybových rovnic iontu uvnitř pasti<sup>5</sup> plynou obecné parametry  $a_z$  a  $q_z$  dané vztahy (8) a (9):



Obr. 6. Schéma Paulovy pasti (Quadrupole Ion Trap, QIT). Veličiny ( $r_0$ ,  $z_0$ ) popisují rozměry iontové pasti. Přepřacováno podle firemního materiálu (Thermo, USA)

$$a_z = -\frac{16eU}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (8)$$

$$q_z = -\frac{8eV}{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2} \quad (9)$$

Pro parametry v ose  $r$  platí analogicky  $a_r = -a_z/2$  a  $q_r = -q_z/2$ . Parametry  $a$  a  $q$  určují oblast stability iontových trajektorií v pohybu podle os  $r$  a  $z$ , jak je znázorněno na obr. 7.

Kvadrupólové pasti jsou takřka bez výjimky provozovány tak, že koncové elektrody mají napětí nastavené na  $U = 0$ , což odpovídá  $a_z = 0$ . Ionty v pasti opisují poměrně složité trajektorie<sup>5</sup>, pro jejichž sekulární úhlové frekvence platí přibližný výraz (10), kde  $n$  je harmonický řád oscilace. Pro  $a_z = 0$  a základní frekvenci ( $n = 0$ ) pak platí jednoduše  $\omega = (1/\sqrt{8})q_z\Omega$ , čili frekvence pohybu iontu závisí na jeho umístění na ose  $q$  v diagramu stability.

$$\omega_{nz} = \left( n + \frac{1}{2} \sqrt{a_z + \frac{1}{2}q_z^2} \right) \Omega \quad (10)$$

Vzhledem k tomu, že pohyb iontu je zhruba harmonický, lze mu přiřadit fiktivní kvadratické pole se silovými konstantami a potenciály  $D_z$  a  $D_r$  ve směru os  $r$  a  $z$ , pro které pro malé hodnoty  $q$  ( $q < 0,4$ ) platí přibližně  $D_u = (1/8)Vq_u$  ( $u = r$  nebo  $z$ ). S použitím vzorce (9) pak získáme vztah (11), který ukazuje, že potenciál, kterým je iont držen v pasti, závisí na čtverci parkovacího parametru  $q$ .

$$D_z = q_z^2 \frac{m(r_0^2 + 2z_0^2)\Omega^2}{64e} \quad (11)$$

Je třeba zmínit, že ideální geometrie kvadrupólové pasti je v praxi narušena protažením podle osy  $z$ , takže

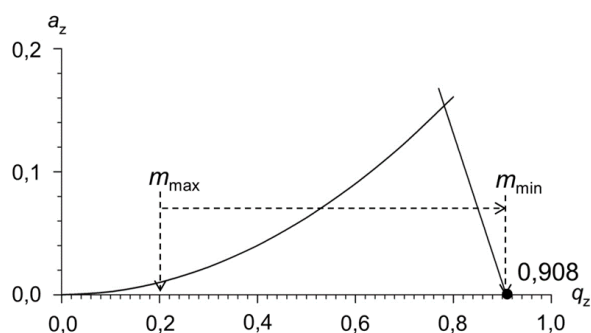
$$r_0^2 < 2z_0^2$$

čímž se kompenzuje vliv neideálního tvaru elektrod.

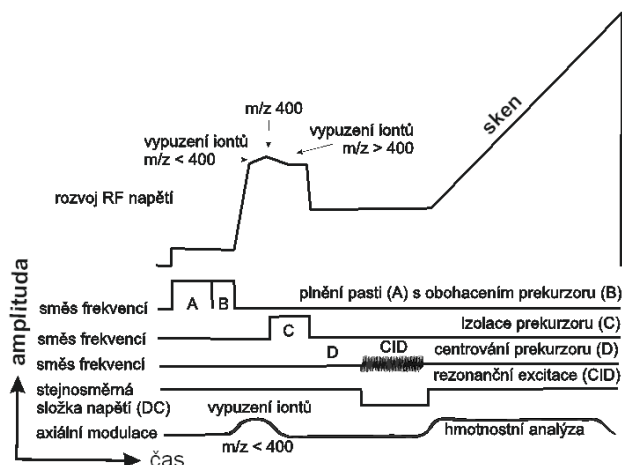
### 3.2. Kvadrupólová past jako hmotnostní spektrometr

Moderní iontové pasti pracují s ionty vytvořenými v externím iontovém zdroji, nejčastěji v elektrospreji, které jsou do pasti nadávkovány krátkým napěťovým pulzem a procházejí otvorem ve vstupní elektrodě. Je možná i ionizace interní, použitá například u spojení GC/MS s elektronovou ionizací. Důležitá je přítomnost helia jako tlumícího plynu, který za poměrně nízkého tlaku o hodnotě  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar (0,5 Pa) umožňuje akumulaci iontů uprostřed pasti. Vzhledem k tomu, že iontová past má malé rozměry,  $r_0$  i  $z_0 < 1$  cm, jsou ionty stěsnány v poměrně malém prostoru, a je proto třeba zabránit přeplnění pasti a vzniku prostorového náboje, který by vedl k poklesu rozlišení a chybnému měření hmotnosti. Jedním z možných řešení je zavedení krátkého předběžného skenu, na jehož základě je následně optimalizována dávkovací doba pro hlavní experiment.

Typický sken při snímání hmotnostního spektra je učiněn rozvojem amplitudy střídavého napětí na prstencové elektrodě ( $V$ ), která pro všechny ionty lineárně zvyšuje jejich  $q$  podle vztahu (9). Ionty, jejichž  $q$  přesáhne bod vypuzení,  $q = 0,908$ , jsou vymrštěny otvory v koncové elektrodě do detektoru (obr. 6). Špičkové napětí nutné k vypuzení iontů roste lineárně s hmotností iontů a určuje hmotnostní rozsah skenu. Např. k vypuzení iontů o  $m/z$  4000 při operační frekvenci 400 kHz je potřeba 8,8 kV. Běžně se používají velmi rychlé rozvoje řádově  $>15$  000  $m/z$  za sekundu, při kterých se dosahuje šířky piků okolo 0,4  $m/z$ . Zpomalením skenu lze dosáhnout vyššího rozlišení a šířky piků okolo 0,1  $m/z$ , ale za cenu ztráty iontového signálu. Po vypuzení iontů je past znovu naplněna a sken je mnohokrát opakován, až se dosáhne žádaného signálu ve spektru. Je třeba zmínit, že vypuzení iontů skenem amplitudy  $V$  probíhá v obou směrech osy  $z$ , takže méně než polovina iontové populace může dosáhnout detektoru. Navíc jsou otvory v koncové elektrodě nutně malé, aby neovlivnily potenciál v pasti, což vede k dalším ztrátám detegovatelných iontů. Zde je kritická úloha tlumícího plynu, který soustřeďuje ionty o nízkém  $q$  do středu pasti a umožňuje jejich vypuzení otvory v elektrodě. Zároveň však tlak a povaha tlumícího plynu ovlivňuje rychlost iontů v bodě vypuzení, což má vliv na kalibraci škály  $m/z$ . Čistota a tlak helia jako tlumícího plynu jsou proto přesně



Obr. 7. Diagram stability iontů ( $a_z, q_z$ ) v trojrozměrné kvadrupólové pasti. Hmotnosti  $m_{\max}$  a  $m_{\min}$  označují rozsah  $m/z$  iontů zachycených v pasti



Obr. 8. Skenovací funkce použité při snímání produktového spektra z kolizní aktivace iontu  $m/z$  400. Předskenu není uveden. Použité zkratky jsou: RF (radiofrekvence), CID (kolizní indukovaná disociace)

regulovány. Všechna tato omezení vedou k detekci zhruba 15 % iontů obsažených v pasti.

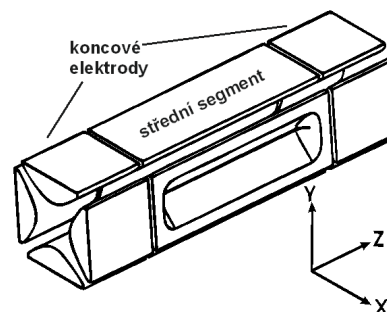
Kromě prostého skenu iontů vytvořených ionizací umožňuje iontová past řadu tandemových skenů, které slouží k izolaci stálých iontů odstraněním nežádoucích složek, charakterizaci iontových struktur a identifikaci. Typický sken při snímání na iontové pasti, a tedy rozvoj vkládaných napětí v čase během kolizního experimentu, ukazuje obr. 8. V první fázi dochází k plnění pasti ionty (oblast A) na potřebný počet nabitých částic odhadnutý z předskenu. Přitom je na koncové elektrody vkládána směs frekvencí zajišťující obohacení prekurzorového iontu (oblast B). Následuje precizní izolace prekurzorového iontu zvyšováním amplitudy radiofrekvenčního napětí (RF). Formálně se při tomto procesu ionty různých hmotností, které jsou ve směsi přítomny v pasti, posouvají po pracovní ose  $q_z$  směrem doprava (obr. 7). Při dosažení kritické hodnoty 0,908 dochází k vypuzení iontů s hodnotou  $m/z$  nižší, než byla hmotnost prekurzoru. Následuje oblast C, ve které je aplikována směs dalších frekvencí, které jsou v rezonanci se sekulární frekvencí iontů o  $m/z$  vyšším než je hmotnost prekurzorového iontu (rovnice (10)) a jsou vypuzeny. V oblasti D se izolované ionty nechají kolizně koncentrovat do středu iontové pasti, přičemž amplituda radiofrekvenčního napětí na prstencové elektrodě (1) je nastavena tak, aby se prekurzorový ion nacházel v pracovním bodě o nízkém  $q_z$ . Po izolaci dochází k excitaci prekurzorových iontů aplikací pomocného střídavého napětí na koncové elektrody o amplitudě v řádu stovek mV. Rezonanční excitace trvá typicky 10–50 ms a může být provedena jedinou frekvencí, která je v rezonanci se sekulární frekvencí vybraného iontu (rovnice (10)), úzkým rozsahem frekvencí či širokopásmově. Současně je vloženo stejnosměrné napětí v řádu desítek voltů na prstencovou elektrodu (oblast CID). Při kolizích urychlených iontů s atomy helia se část kinetické energie iontů přemění na energii vnitřní. U produktových experimentů lze přímo měřit produktové ionty  $(m/z)_{\text{prod}}$ , pro něž platí

$$(m/z)_{\text{prod}} > (m/z)_{\text{prek}} \frac{q_{\text{prek}}}{0,908} \quad (12)$$

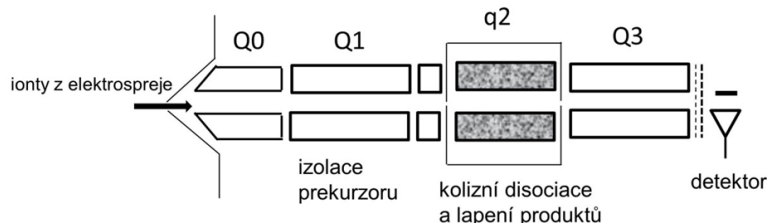
kde  $q_{\text{prek}}$  je hodnota nastavená pro prekurzorový ion. Tato je často nastavena v rozmezí 0,25–0,28, což odpovídá detekci fragmentových iontů až do 27–30 % hodnoty  $m/z$  prekurzorového iontu. Nastavená hodnota  $q_{\text{prek}}$  je zdola omezena potenciálem držícím prekurzorový ion v pasti (viz vztah (11)), který omezuje množství deponované kinetické energie při aktivaci. Čím vyšší je hodnota  $q_z$ , tím více kinetické energie lze iontům dodat, aniž by opustily past, a dochází k většímu rozsahu fragmentace. Zároveň ale můžeme pracovat jen v omezenějším hmotnostním rozsahu fragmentových iontů. Během záznamu vlastního produktového spektra rozvojem amplitudy radiofrekvenčního napětí se používá axiální modulace, která podporuje pohyb iontů podle osy  $z$  a jejich únik koncovou elektrodou. Vkládané střídavé napětí na koncové elektrody má amplitudu v jednotkách voltů a frekvenci v řádu stovek kHz.

Kromě 3D iontových past se uplatňují lineární iontové pasti (LIT). Jedná se v podstatě o kvadrupól, na jehož koncích jsou umístěny elektrody s vloženým potenciálem, který umožňuje záchyt iontů<sup>8</sup>. Na rozdíl od kvadrupólového filtru pracují lineární iontové pasti za zvýšeného tlaku pomocného plynu (He), který slouží jako tlumicí plyn, podobně jako tomu je u trojrozměrné pasti. Vypuzení iontů z lineární iontové pasti lze uskutečnit buď radiálně podle osy  $x$  (cit.<sup>9</sup>), nebo axiálně podle osy  $z$  (cit.<sup>10</sup>). Radiální sken, který byl realizován první<sup>9</sup>, vyžaduje obměnu dvou protějších pólů hyperbolického kvadrupólu v rovině  $x,z$  (obr. 9), do nichž jsou vyříznuty úzké (0,25 mm), 30 mm dlouhé podélné štěrby umožňující vypuzení iontů do dvou synchronizovaných detektorů.

Při tandemovém provozu je vybraný prekurzorový ion nejprve izolován nastavením hodnoty parametru  $q = 0,83$  pro dané  $m/z$  a aplikací širokopásmové radiofrekvenční excitace o frekvenci 5–500 kHz na všechny čtyři elektrody jsou ostatní ionty rezonančně vypuzeny z pasti. Izolovaný ion je pak změnou radiofrekvenční amplitudy „zaparkován“ na  $q_{\text{prek}} = 0,25–0,35$  a excitován aplikací rezonanční frekvence o nízké amplitudě (1 V) podle vztahu (10). Sken produktů se pak provádí dipolárním rezonančním vypuzením tak, že se na elektrody v ose  $x$  nastaví



Obr. 9. Lineární kvadrupólová past s koncovými elektrodami a radiálním vypuzením iontů. Přepřacováno podle firemního materiálu (Thermo, USA)



Obr. 10. Schéma tandemového hmotnostního spektrometru se vstupním radiofrekvenčním kvadrupólem Q0, kvadrupólovým selektorem hmotností Q1, lineární kvadrupólovou pastí q2 a analyzátozem Q3. V tomto uspořádání může být Q3 provozován v radiofrekvenčním módu nebo jako kvadrupól či iontová past

pomocná excitační frekvence odpovídající hodnotě  $q = 0,88$  a skenuje se amplituda celkové základní radiofrekvence pasti. Ionty, jejichž  $q$  je přivedeno na hodnotu 0,88, jsou pomocnou excitační frekvencí rezonančně vypuzeny ve směru detektorů. Lineární kvadrupólová past tak dosahuje podstatně efektivnější detekce iontů než tomu je u pasti trojrozměrné. Stejný sken je aplikován také při měření běžných spekter bez kolizní disociace. Sken radiofrekvenční amplitudy je velmi rychlý a odpovídá 16 000  $m/z$  za sekundu. Další výhodou lineární kvadrupólové pasti je dobrá fokusace zachycených iontů, které se pohybují v prostoru o průměru 0,5 mm okolo podélné osy, což přispívá k účinnému vypuzení a detekci. Lineární kvadrupólové pasti rovněž mají větší vnitřní objem než pasti trojrozměrné, a mají proto řádově vyšší plnicí kapacitu iontů<sup>10</sup>. Lineární kvadrupólová past s radiálním vypuzením iontů může sloužit jako samostatný hmotnostní spektrometr, např. ve výrobní řadě LTQ firmy Thermo, nebo jako součást tandemového přístroje.

Lineární kvadrupólová past s axiálním vypuzením iontů je realizována jako součást tandemového systému<sup>10</sup> (obr. 10). Ionty z elektrospreje jsou vyčleněny kvadrupólovým filtrem (Q1), urychleny a podrobeny kolizní disociaci v radiofrekvenční pasti (q2), kde jsou zachyceny nízkým potenciálem. Sken se provádí rampou radiofrekvenční amplitudy na tyčích q2, která posunuje ionty podél osy  $q$  se současnou aplikací pomocné radiofrekvence na všechny čtyři tyče. Ionty, jejichž  $q$  přesáhne 0,8, a mají proto velkou radiální amplitudu pohybu, jsou pomocným radiofrekvenčním polem axiálně vytlačeny z pasti a poslány na detektor. Tento sken umožňuje rychlý záznam spektra (1000  $m/z$  za sekundu).

#### 4. Závěr

Za posledních 25 let prošla technologie iontových pastí velkým rozvojem. Testovala se celá řada geometrií (stretched endcaps, stretched asymptotes)<sup>11</sup> i tlakových režimů<sup>12</sup>. Technika našla použití u přenosných hmotnostních spektrometrů<sup>13</sup>, kde kromě váhy přístroje je zásadní minimální potřeba elektrické energie<sup>14</sup>. Spektrometry, které nosí obsluhu na zádech, pracovaly s maximálním napětím 610 V, resp. frekvencí 1,105 MHz (cit.<sup>15</sup>). Experimentální (nekomerční) výzkumné iontové pasti dosahovaly hmotnostního rozlišení v desítkách tisíců (FWHM), které bylo dáno časovým rozdílem mezi vypuzením jed-

notlivých iontových druhů. Šlo tedy o rozlišení časové, které bylo možno zvyšovat snížením skenovací rychlosti. Hmotnostní rozsah byl na prototypch rovněž velmi široký<sup>16</sup> (70 000 Da/náboj). Iontová past byla společně s orbitrapem a iontovou cyklotronovou rezonancí třetím komerčním hmotnostním analyzátozem, při jehož práci se uplatnila Fourierova transformace. Přesnost měření hmotnosti ale nebyla lepší než v setinách procenta<sup>17</sup>. Za objev iontové pasti právem získal Wolfgang Paul Nobelovu cenu za fyziku (1989). Společně s ním cenu získali Hans Dehmelt a Norman Ramsey. Další informace o kvadrupólových iontových pastech je možno získat v přehledové literatuře<sup>2,3,5,18,19</sup>.

*Práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (LO1509).*

#### LITERATURA

- Paul W., Steinwedel H.: *Z. Naturforsch.* 8a, 448 (1953).
- Dawson P. H.: *Mass Spectrom. Rev.* 5, 1 (1986).
- Douglas D. J.: *Mass Spectrom. Rev.* 28, 937 (2009).
- Mathieu E.: *J. Math. Pures Appl.* 13, 137 (1868).
- March R. E., Todd J. F. J., v knize: *Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry*, 2. vyd., kapitola 2, str. 38. Wiley-Interscience, Hoboken 2005.
- Paul W.: *Rev. Mod. Phys.* 62, 531 (1990).
- Stafford G. C., Kelley P. E., Syka J. E. P., Reynolds W. E., Todd J. F. J.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 60, 85 (1984).
- Welling M., Schuessler H. A., Thompson R. I., Walther H.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 172, 95 (1998).
- Schwartz J. C., Senko M. W., Syka J. E. P.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 13, 659 (2002).
- Hager J. W.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 16, 512 (2002).
- Remes P. M., Syka J. E. P., Kovtoun V. V., Schwartz J. C.: *Int. J. Mass Spectrom.* 377, 368 (2015).
- Song Q., Xu W., Smith S. A., Gao L., Chappell W. J., Cooks R. G., Zheng O.: *J. Mass Spectrom.* 45, 26 (2010).
- Ouyang Z., Cooks R. G.: *Ann. Rev. Anal. Chem.* 2, 187 (2009).

14. Li X., Zhang Y., Ge S., Qian J., Miao W.: *Analyst* 144, 5127 (2019).
15. Hendricks P., Duncan J., Noll R. J., Ouyang Z., Cooks R. G.: *Int. J. Mass Spectrom.* 305, 69 (2011).
16. Kaiser R. E., Cooks R. G., Stafford G. C., Syka J. E. P., Hemberger P. H.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 106, 79 (1991).
17. Williams J. D., Cooks R. G.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 6, 524 (1992).
18. March R. E.: *Mass Spectrom. Rev.* 28, 961 (2009).
19. March R. E., Todd J. F. J.: *Int. J. Mass Spectrom.* 377, 316 (2015).

**V. Havlíček and F. Tureček** (*Institute of Microbiology of the Czech Academy of Sciences, Prague*): **The Quadrupole Mass Analyzer and Ion Traps**

In this review, we describe the fundamentals of ion separation and trapping with quadrupole analyzers used in mass spectrometry. Ion motion in quadrupole fields is characterized with simplified mathematics relying on stability diagrams to distinguish stable and unstable ion trajectories that are then used to separate ions of different mass and charge. Also described are scan types for the quadrupole mass filter and quadrupole traps with both 3D and linear geometry. References to review and original research papers are included.

**Keywords:** quadrupole field, quadrupole mass analyzer, Mathieu equation, stability diagram, scan types, 3D quadrupole ion trap, tandem mass spectra, linear ion traps, radial scan, axial scan

*Acknowledgements*

*Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1509).*