

# IONTOVÁ CYKLOTRONOVÁ REZONANCE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ

ANTON ŠKRÍBA, JIŘÍ HOUŠŤ a VLADIMÍR HAVLÍČEK

Mikrobiologický ústav AV ČR, Videňská 1083, 142 20  
Praha 4  
vlhavlic@biomed.cas.cz

Došlo 2.1.20, přijato 17.1.20.

Klíčová slova: hmotnostní spektrometrie, iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací, pohyb iontů, detekce zdánlivého proudu

## Obsah

1. Úvod
2. Fyzikální základy iontové cyklotronové rezonance
3. Pohyb nabitě částice v magnetickém poli
4. Pulsní sekvence a sběr FT-ICR dat
5. Závěr

## 1. Úvod

Iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací (FT-ICR) je v současnosti již běžnou, ale stále finančně náročnou analytickou technikou. Vysoká cena celé instrumentace, zejména supravodivých magnetů, je vyvážena extrémní rozlišovací schopností ( $\text{FWHM} > 1\,000\,000$  na  $m/z\,1000$ ), dobrou citlivostí (femtomoly dávkovaného látkového množství) a přesností ( $< 1$  ppm) měření. Právě díky rozlišovací schopnosti a dynamickému rozsahu FT-ICR analyzátoru lze současně odlišit a charakterizovat tisíce komponent složité směsi dokonce i bez použití separačních technik. Dnešní aplikace pokrývají celou škálu vědních oborů, od petrochemického průmyslu<sup>1,2</sup> po strukturní biologii<sup>3,4</sup>.

Technika FT-ICR je založena na detekci koherentně vzbuzeného cyklotronového pohybu iontů, resp. na detekci

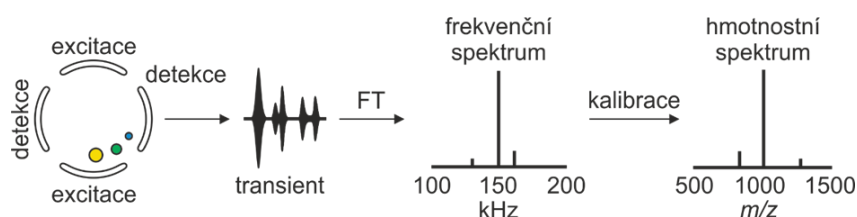
jejich zdánlivého proudu (image current detection) v homogenním magnetickém poli. Jedná se o detekci nedestruktivní s možností provádění fragmentačních experimentů. Kvalitní výsledky FT-ICR techniky plynou z velmi přesného měření frekvence na rozdíl od měření času (analyzátor doby letu), vychýlení (sektorový analyzátor) nebo napětí (radiofrekvenční kvadrupól nebo iontová past).

Běžný FT-ICR experiment se skládá z těchto, po sobě následujících dějů:

- tvorba iontů v externím iontovém zdroji, zejména pomocí elektrosprejové ionizace (ESI) či desorpce a ionizace laserem za přítomnosti matrice (MALDI);
  - ochlazení a akumulace vzniklých iontů ve skladovacím multipólu či iontové pasti;
  - přesun iontů do analyzátoru (cyklotronové cely)
  - záchyt iontových oblaků pomocí vnějšího magnetického pole; seskupení iontů o stejné hodnotě  $m/z$  vykonávají rotační pohyb s epicykloidální trajektorií;
  - radiofrekvenční excitace těchto iontů na vyšší orbit vložím pulsu střídavého proudu na excitační elektrody;
  - dipólová nebo multipólová detekce indukovaného proudu na detekčních elektrodách;
  - zesílení a uložení analogového signálu v časové škále (time domain);
  - Fourierova transformace signálu do frekvenčního spektra;
  - přepočet frekvence na hodnoty  $m/z$  pomocí lineární, kvadratické nebo jiné regrese.
- Posledních šest dějů FT-ICR experimentu je zachyceno na obr. 1.

## 2. Fyzikální základy iontové cyklotronové rezonance

Již v roce 1932 Ernest Lawrence a Milston Livingston ukázali, že nabitá částice pohybující se v magnetickém poli je přinucena k rotujícímu cyklotronovému pohybu,



Obr. 1. Získ hmotnostního spektra během FT-ICR experimentu. Ionty o různé hmotnosti jsou excitovány na orbit s vyšším poloměrem rotace a detegovány za vzniku transientu

jehož úhlová rychlost (a tedy i frekvence) je nezávislá na poloměru dráhy rotace. Lawrence následně dokázal, že nabitá částice může být rezonančně vybudena na orbit s vyšší kinetickou energií působením kmitajícího elektrického pole, jehož frekvence je shodná s frekvencí cyklotronovou. Za tento objev a jeho přínos pro řešení problémů v oboru fyziky částic získal Lawrence v roce 1939 Nobelovu cenu.

Ion, který se pohybuje v homogenním magnetickém poli, rotuje v rovině kolmé na jeho směr (obr. 2). Na ion působí jak magnetická síla  $F_M$ , tak síla odstředivá  $F_O$ . Magnetická síla se řídí Lorentzovým zákonem a platí pro ni rovnice (1); velikost odstředivé síly lze vypočítat podle rovnice (2):

$$F_M = qvB = zevB \quad (1)$$

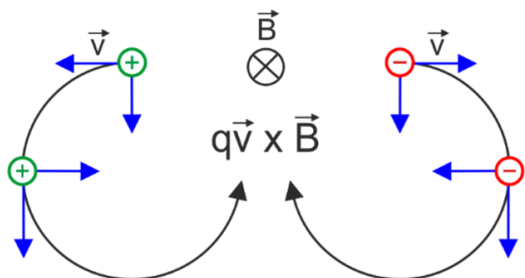
$$F_O = \frac{mv^2}{r} \quad (2)$$

kde  $q$  je elektrický náboj [C],  $v$  je rychlost pohybu iontu [ $\text{m s}^{-1}$ ],  $B$  je síla magnetické indukce [T],  $z$  je nábojové číslo,  $e$  je hodnota elementárního náboje [ $1,602 \cdot 10^{-19}$  C],  $m$  je hmotnost iontu [kg] a  $r$  je poloměr otáčení [m]. Srovnáním těchto dvou sil získáme základní rovnici (3) popisující pohyb iontu v homogenním magnetickém poli:

$$\omega_c = \frac{v}{r} = \frac{zeB}{m} = \frac{eB}{m/z} = 2\pi f_c \quad (3)$$

kde  $\omega_c$  je cyklotronová úhlová rychlost [ $\text{rad s}^{-1}$ ], která je v literatuře často označována stejným názvem jako  $f_c$ , tedy jako cyklotronová frekvence [ $\text{s}^{-1}$ ]. Poprvé byl princip cyklotronu použit v hmotnostní spektrometrii Sommerem, Thomase a Hipplem v roce 1951 (cit.<sup>5</sup>), načež následoval vznik odlišných konstrukčních variací na principu ICR, od fixní excitační frekvence elektrického pole a proměnlivým magnetickým polem, až po použití FT s konstantní magnetickou indukcí a širokopásmovou iontovou excitací<sup>6</sup>.

Z rovnice (3) plyne důležitá skutečnost – všechny ionty o daném poměru  $m/z$  rotují se stejnou cyklotronovou frekvencí nezávisle na své počáteční rychlosti. Tato vlastnost se skvěle hodí pro hmotnostní spektrometrii tím, že cyklotronová frekvence iontů je relativně nezávislá na



Obr. 2. Pohyb iontu v ICR cele. Zatímco kation rotuje kolmo k vektoru magnetické indukce proti směru hodinových ručiček s hodnotou cyklotronové frekvence podle rovnice (3), anion rotuje opačným směrem

jejich počáteční kinetické energii; to znamená, že k získání velmi přesných hodnot  $m/z$  dat není třeba ionty zásadně fokusovat. Navíc při běžné hodnotě intenzity statického magnetického pole o velikosti 7T se odpovídající cyklotronové frekvence iontů pohybují v rozmezí od jednotek kHz do několika MHz, což je oblast komerčně dostupné širokopásmové elektroniky.

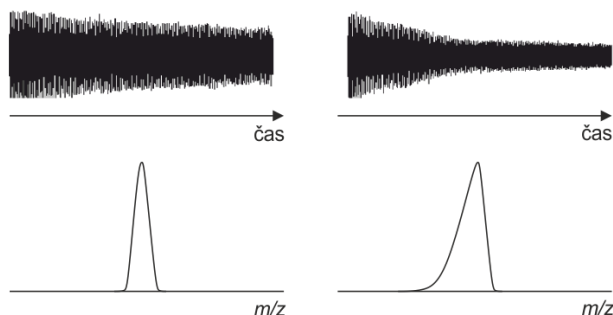
Za ideálního stavu, který popisuje rovnice (1) pro magnetickou (Lorentzovu) sílu, nepůsobí na nabitou částici žádné elektrické pole. Pokud by tomu tak bylo, při kalibraci přístroje by se vycházelo pouze z rovnic (1) a (2). Ionty by se pohybovaly na orbitech s danou cyklotronovou frekvencí a samotné kalibrování by bylo snadné – stačilo by změřit frekvenci jednoho ze standardů a z rovnice (3) určit přesnou hodnotu  $m/z$ . V reálném experimentu ovšem musíme brát na zřetel jak elektrické pole zachytných elektrod (trapping plates), tak elektrické pole ostatních iontů v cyklotronové cele. Vztah (1) pro Lorentzovu sílu se pak mění na rovnici (4):

$$F_M = qvB + qE \quad (4)$$

kde  $E$  je intenzita elektrického pole [ $\text{V m}^{-1}$ ].

Aby se příspěvek vnějšího elektrického pole  $qE$  minimalizoval, je potřeba zmenšit potenciál na zachytných deskách a kontrolovat množství iontů v cele, jinak by měly signály kvůli efektu prostorového náboje v hmotnostním spektru asymetrický tvar a ani vícebodová kalibrace by neposkytla přesné výsledky (obr. 3). Symetrický signál získaný ideálním transientem je ukázán vlevo, situace zobrazená vpravo představuje asymetrický signál, jenž může být výsledkem prostorového náboje a defázování iontových oblaků.

Další možností minimalizace příspěvku elektrického pole je zvyšování síly magnetické indukce, což je ovšem spojeno s mimořádnými náklady. Samotná cena materiálu se supravodivými vlastnostmi a jeho výroba je velmi vysoká. Kromě toho je magnet nabíjen stejnosměrným proudem v řádu stovek ampérů. Takto vysoké proudové hodnoty kladou mimořádné požadavky na elektromechanickou stabilitu cívky, na kterou je navinuto i několik kilometrů



Obr. 3. Ilustrace ideálního a neideálního transientu. Zatímco ideální transient poskytuje symetrický tvar a tomu odpovídající signál v hmotnostním spektru (vlevo), nevhodný transient, který může být výsledkem prostorového náboje a defázování iontových oblaků, poskytuje v hmotnostním spektru asymetrický signál (vpravo)

přesně strukturovaného a profilovaného drátu připravovaného ze speciálních slitin. I drobná konstrukční vada má pak za následek lokální ohřev v místě, ve kterém drát v cívice nedrží pevně ve vrstvách. Pohyb v řádu desetin milimetru v jediném místě cívky má destruktivní následky na celý magnet, který nejdříve lokálně ztratí svoje supra-*vodivé* vlastnosti. Následný ohřev celé cívky je spojený se zplyněním chladících kryokapalin.

Cena kapalného hélia (t. v.  $-268,93\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) je v dnešní době poměrně vysoká, proto se vyplatí u současných magnetů používat Joule-Thomsonovu kondenzační jednotku v kombinaci s kryomechanickou pumpou. Vyšší provozní náklady na spotřebu elektrické energie zkapalňovače jsou pak kompenzovány nižšími ztrátami kapalného hélia způsobené přirozeným odpařováním.

Důležitým krokem k rozšíření využití vysokého rozlišení FT-ICR v oblasti analýz větších molekul (proteinů) bylo docíleno zavedením tzv. dynamicky harmonizovaných cyklotronových cel<sup>7,8</sup>. Jejich složitější konstrukce, optimalizované tvary excitačních i detekčních desek a zvláště pak optimalizované a odstupňované hodnoty na ně vkládaných napětí umožňují ovlivňovat pozici středu cyklotronových orbitů. Tím dojde k částečné kompenzaci negativního vlivu nehomogenity magnetického pole a lepší fázové koherenci pohybů jednotlivých iontových oblaků.

Běžné FT-ICR spektrum neobsahuje pouze základní signál konkrétní rezonanční frekvence, který by náležel iontu ideálně rotujícího kolem geometrického středu cyklotronové cely při tzv. redukované cyklotronové frekvenci  $\omega_+$  (viz vysvětlující text dále). Fourierova transformace totiž produkuje další harmonické signály s frekvencemi  $(2n+1)\omega_+$ , kde  $n = 1, 2, 3$ , a podobně. Tyto harmonické signály jsou způsobeny tím, že se na orbitech s vyšším poloměrem mění detegovaný signál z ideální kosinové formy téměř až na formu obdélníkovou. Intenzita těchto harmonických signálů závisí na post-excitačním poloměru orbitu a orientaci detekčních desek. Kromě toho se ve spektru mohou vyskytnout signály  $2n\omega_+$ , kde  $n = 1, 2, 3$ , atd., které způsobují pohyby po cyklotronových drahách, jejichž středy nekopírují osu cyklotronové cely. Tuto situaci způsobují například záchytná elektrická pole nebo magnetronový pohyb. Při dnešních geometriích FT-ICR cel je snaha nežádoucí harmonické signály potlačit, ovšem vyššího rozlišení při stejné síle magnetického pole lze dosáhnout

použitím tzv.  $2\omega$  kvadrupólové detekce iontů<sup>9</sup> (obr. 4). V cyklotronové cele, běžně rozdělené na dva detekční a dva excitační segmenty, se jedna z protilehlých sekcí využívá jak k excitaci, tak detekci iontů. Využívá se zde již zmíněná konstrukce dynamicky harmonizované cely spolu s přímou detekcí druhých harmonických frekvencí ( $2\omega_+$ ). Rozlišovací schopnost je v tomto případě dvojnásobná při stejném času detekce (stejném transientu). Tento druh měření je známý od 80. let (cit.<sup>10</sup>), ovšem až nedávno byl vyřešen problém s potlačením nadbytečných prvních harmonických frekvencí, a to axializací magnetronového pohybu<sup>11</sup> vkládáním malých napěťových korekcí mezi jednotlivé elektrody a zmenšením jeho orbitu aplikací pulsního napětí při vstupu iontů do cely. Je důležité zmínit, že vyšší rozlišení je vykoupeno nižší citlivostí z důvodu menšího počtu iontů na vyšším orbitu. Zatím je tento nový druh ICR cely kompatibilní pouze se 7T magnetem.

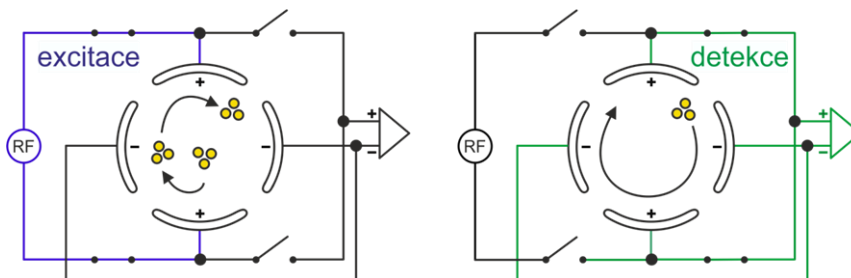
### 3. Pohyb nabité částice v magnetickém poli

Po externí tvorbě iontů, jejich směrové fokusaci a akumulaci, mohou být ionty dávkovány do cely, ve které by větší část iontové populace měla být účinně zachycena. Dávkování se děje například elektrostatickým pulsem pod vhodným úhlem (sidekick) nebo pomocí multipolárních zařízení pracujících v radiofrekvenčním módu<sup>12</sup>. Zachycení iontů v magnetickém poli v axiálním směru se zajišťuje vložením nízkých hodnot napětí (1 V) na záchytné desky. Toto záchytné napětí zabraňuje dávkovaným iontům jak průlet magnetickým polem, tak jejich návratu zpět k iontovému zdroji. V cyklotronové cele lze takto současně skladovat kationty i anionty.

Cyklotronová cela je umístěna v ultravysokém vakuu a střední volná dráha iontů, které se v ní pohybují, je v řádu kilometrů. Komerční cely mívají nejčastěji válcový profil s průměrem v řádu centimetrů a jsou tvořeny kombinací záchytných, excitačních a detekčních desek<sup>13</sup>. Nabitá částice axiálně osciluje v magnetickém poli mezi dvojicí záchytných desek podle následující rovnice:

$$\omega_T = \sqrt{\frac{2\alpha q V_T}{m a^2}} \quad (5)$$

kde  $\omega_T$  je záchytná frekvence [ $\text{s}^{-1}$ ],  $\alpha$  je konstanta charakterizující geometrii cyklotronové cely,  $V_T$  je záchytné na-



Obr. 4. Princip kvadrupólové detekce iontů. Ionty v ICR cele jsou vybuzeny excitačními deskami na vyšší orbit, aby byly následně detegovány pomocí detekčních desek

pětí [V] a  $a$  je axiální délka cyklotronové cely [m]. Záchytné elektrické pole lehce snižuje cyklotronovou frekvenci iontu  $\omega_c$  na hodnotu tzv. redukované cyklotronové frekvence  $\omega_*$  [s<sup>-1</sup>]:

$$\omega_* = \frac{\omega_c}{2} + \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_r^2}{2}} \quad (6)$$

Záchytné elektrické pole nemá pouze axiální komponentu, která je paralelní s magnetickou indukcí, ale rovněž i komponentu radiální, která směřuje k excitačním a detekčním deskám. Nabitá částice je tedy současným působením magnetického a elektrického pole donucena k pohybu po epicykloidální dráze, která je zjednodušeně superpozicí magnetronového, cyklotronového a záchytného pohybu (obr. 5).

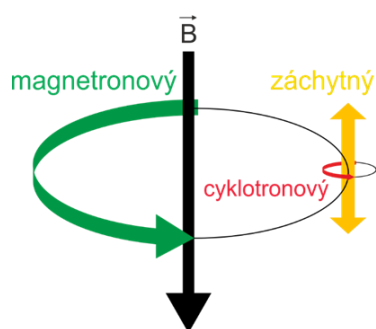
Magnetronová frekvence  $\omega$  [s<sup>-1</sup>] je v ideálním hyperbolickém poli dána vztahem:

$$\omega = \frac{\omega_c}{2} - \sqrt{\frac{\omega_c^2}{4} - \frac{\omega_r^2}{2}} \quad (7)$$

Poloměr dráhy počátečního magnetronového pohybu iontů závisí na způsobu jejich nadávkování do cyklotronové cely. Počáteční pohyb iontů není fázově koherentní a poloměr magnetronového orbitu, který je v rozmezí 0,01–1 mm, je příliš malý pro detekci indukovaného proudu. Vybuzení iontů v ICR cele se dosahuje působením homogenního elektrického pole o dané intenzitě a amplitudě  $E$ , které je kolmé na směr působení siločar pole magnetického. Excitační elektrické pole osciluje s ICR frekvencí iontů daného poměru  $m/z$  (tedy o rezonanční frekvenci). Během excitace se ionty „rozeběhnou“ po spirální dráze (obr. 4), jejíž poloměr  $r$  [m] lze v excitačním čase  $t_{exc}$  [s] vypočítat podle vztahu:

$$r = \frac{Et_{exc}}{2B} \quad (8)$$

Takto již koherentně rotující skupina iontů začne vytvářet proměnlivé proudové hodnoty (image current) mezi dvěma protilehlými detekčními deskami. Vzniklý ICR signál je nezávislý na velikosti magnetické indukce. Model popisující vznik ICR signálu na základě rotujícího



Obr. 5. Tři druhy pohybů iontů v ICR cele

monopólu byl popsán Comisarowem v roce 1978 (cit.<sup>14</sup>). Podle něj je signál  $I_s(t)$  proudů [A] v určitém čase  $t$  [s] dán vztahem:

$$I_s(t) = \frac{Nq^2rB}{md} \cdot \sin \omega_c t \quad (9)$$

kde  $N$  je počet iontů v cyklotronové cele a  $d$  je šířka cyklotronové cely [m]. Zde je namísto zdůraznit jeden z rozdílů mezi NMR a ICR. Zatímco při <sup>1</sup>H NMR experimentu jsou všechny protonové frekvence v intervalu 100 MHz ± 5 kHz ( $B = 2,3$  T), pro pokrytí jednou nabitých iontů v rozsahu 15–1500 Da potřebujeme měřit ICR frekvence v intervalu od 2 MHz do 20 kHz. Tyto frekvence poskytne například širokopásmový RC obvod převádějící ICR proudový signál daný rovnicí (9) na napěťovou hodnotu vyjádřenou vztahem:

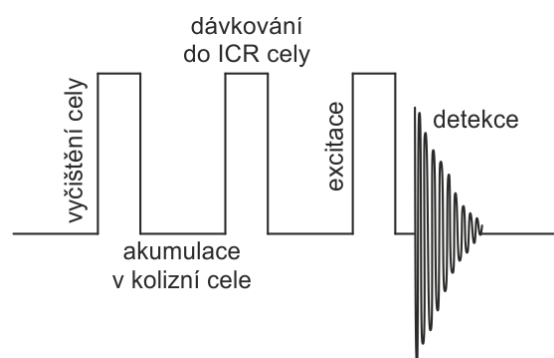
$$V_s(t) = \frac{Nq^2rBC}{md} \cdot \sin \left( \omega_c t - \frac{\pi}{2} \right) \quad (10)$$

kde  $V_s(t)$  napěťový signál v daném čase [V] a  $C$  je kapacitní odpor [Ω].

#### 4. Pulsní sekvence a sběr FT-ICR dat

Standardní FT-ICR experiment začíná vyčištěním ICR cely od předešlých analyzovaných iontů. Před čištěním (quench), nebo současně s ním, se akumuluje dostatečný počet iontů, které jsou následně do ICR cely nadávkovány (obr. 6). Zatímco trvání rezonančního pulsu je v řádu mikrosekund, doba trvání magnetronového pohybu je v desetinách sekundy a frekvence generovaného magnetronového pohybu je v jednotkách Hz.

Jiné pulsni experimenty v cyklotronové cele mohou být složitější a zahrnovat kolizní experimenty. Pulsní sekvence je i v těchto případech zakončena vybuzením iontů a detekcí zdánlivého proudu. Koherentní cyklotronový pohyb indukuje signál na detekčních deskách, a přestože je v analyzátoru ultravysoké vakuum, koherence se ztrácí díky srážkám s neutrálními plyny, a to nejpozději během



Obr. 6. Pulsní sekvence FT-ICR hmotnostního spektrometru v čase

několika sekund. Pokud je tlak v cyklotronové cele příliš vysoký, koherence iontů se ztrácí rychleji a sebedelší doba měření zdánlivého proudu již neposkytuje tak kvalitní sber dat. Naopak pokud je tlak příznivý ( $10^{-10}$  mbar), je rozlišovací schopnost přístroje omezena pouze na možnosti jeho elektroniky. Pro hodnotu rozlišovací schopnosti omezenou Fourierovou transformací  $R_{FT}$  pak platí:

$$R_{FT} = \frac{t_{AQ}f}{2} \quad (11)$$

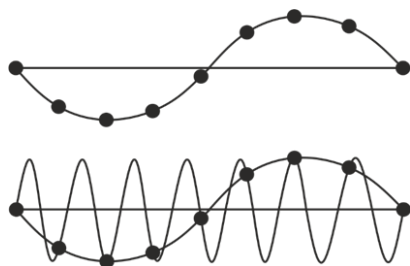
kde  $R_{FT}$  je rozlišovací schopnost FT-ICR,  $t_{AQ}$  je doba sběru (akvizice) dat [s] a  $f$  je vzorkovací frekvence [ $s^{-1}$ ]. Bez zapnutí funkce aliasování (viz dále), je třeba splnit Nyquistovo kritérium, podle kterého musí být vzorkovací rychlost vyšší nebo rovna dvojnásobku nejvyšší frekvence, kterou chceme detegovat, tedy:

$$f \geq 2f_{high} \quad (12)$$

kde  $f_{high}$  je nejvyšší frekvence iontového oběhu [ $s^{-1}$ ], jejíž hodnota je dána vztahem:

$$f_{high} = \frac{qB}{2\pi m_{low}} \quad (13)$$

kde  $m_{low}$  [kg] je spodní hodnota  $m/z$  sbíraného spektra. Jev aliasování plyne z diskretizace původně spojitého časového signálu (obr. 7). Při malé vzorkovací frekvenci je přítomnost vysokých frekvencí v původním signálu při tomto diskretizačním procesu špatně interpretována. Tyto vysoké frekvence se ve spektru objevují jako nízké frekvence, resp. jsou spíše od skutečných nízkofrekvenčních složek



Obr. 7. Diskretizace nízkofrekvenčního (nahore) a vysokofrekvenčního (dole) signálu

#### Tabulka I

Minimální rychlost skenování a hodnoty rozlišovací schopnosti  $R_{FT}$  pro ionty na  $m/z$  100 a  $m/z$  1000. Uvedené přibližné rychlosti skenů se vztahují ke sběru dat bez rychlé Fourierovy transformace. Cyklotronová frekvence pro ion s hodnotou  $m/z$  100 je 1,45 MHz ( $B = 9,4T$ )

Vzorkovací datový soubor [kB]	$R_{FT}$ na $m/z$ 100	$R_{FT}$ na $m/z$ 1000	Rychlost skenu [ms]
128	32 000	3 200	45
512	130 000	13 000	180
1024	260 000	26 000	360
2048	520 000	52 000	720

nerozpoznatelné. Spektrum získané pomocí diskretní FT je pak zkrácené i přes správně provedený výpočet.

Podle vztahu (13) závisí rozlišovací schopnost na velikosti magnetické indukce, dolní hranici sbíraného spektra a velikosti vzorkovacího datového souboru. Rychlosti skenů pro odlišné datové soubory uvádí tab. I. Například signál s frekvencí 1 MHz musí být digitalizován frekvencí 2 MHz. Při maximální velikosti vzorkovacího datového souboru 2 MB (2048 kB) je maximální akviziční doba půl sekundy s maximální rozlišovací schopností 500 000.

Vysoce rozlišená data tvoří velké soubory. Pokud jeden bod představuje čtyři bajty, bude jeden sken u vzorkovacího datového souboru o velikosti 512 kB představovat zhruba 2 MB hrubých (raw) dat. Při transformaci dat bude jeden bod představovat osm bajtů, a jeden sken tedy bude mít velikost 4 MB. U experimentů kombinující separační techniky s úzkými elučními zónami se volí kompromis mezi počtem skenů přes chromatografický signál a kvalitou spektra. Velikost LC/MS souborů nebo hmotnostně spektrometrických zobrazovacích dat bývá na iontovém cyklotronu v řádu jednotek GB.

## 5. Závěr

Referát shrnuje základní fyzikální principy využívané při hmotnostní spektrometrii s iontovou cyklotronovou rezonancí. Vynikající učební text k metodám používajícím Fourierovu transformaci lze nalézt v knize<sup>15</sup>. Ačkoliv v době vzniku textu technikou FT-ICR disponovala pouze dvě pracoviště v České republice (intenzity magnetických polí 12T a 15T), další instalace lze očekávat i s ohledem na unikátní fyzikální a biologické aplikace, které metoda nabízí. Tyto aplikace jsou podrobněji popsány v dalších příspěvcích hmotnostně-spektrometrických čísel Chemických listů, které se věnují interpretaci hmotnostních spekter a zahrnují využití jemné isotopové struktury, měření velmi přesné hmotnosti, či využití velkého dynamického rozsahu analyzátoru. Jiné příspěvky se pak věnují disociačním technikám, které jsou charakteristické právě pro techniku FT-ICR. Důležitému uplatnění techniky ve strukturní biologii se věnuje další samostatné sdělení.

Masovějšímu nasazení FT-ICR však brání nejen vysoké pořizovací náklady, ale i současná heliová krize. Ta má mj. za následek zdvojnásobení ceny kapalného helia jenom za poslední kalendářní rok, a to s výhledem na od-

hadované vyčerpání světových zásob kolem roku 2040. Tento fakt reflektuje v současnosti jediný světový výrobce FT-ICR techniky implementací moderních supravodivých magnetů s minimálními požadavky na kapalné kryogeny. Díky měření v absorpčním módu dosahuje přístroj scimaX rozlišovací schopnosti dvaceti milionů, a to při intenzitě magnetického pole 7T a použití iontové detekce v Paracele 2xR.

*Práce byla podpořena Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy České republiky (LO1509) a Grantovou agenturou České republiky (19-10907S).*

## Seznam zkratk a symbolů

$a$	axiální délka cyklotronové cely [m]
$\alpha$	konstanta charakterizující geometrii cyklotronové cely
$B$	síla magnetické indukce [T]
$C$	kapacitní odpor [ $\Omega$ ]
$d$	šířka cyklotronové cely [m]
$e$	elementární náboj [ $1,602 \cdot 10^{-19}$ C]
$E$	intenzita elektrického pole [ $V m^{-1}$ ]
ESI	elektrosprejová ionizace, electrospray ionization
$f$	vzorkovací rychlost [ $s^{-1}$ ]
$f_c$	cyklotronová frekvence [ $s^{-1}$ ]
$f_{high}$	nejvyšší vzorkovací frekvence [ $s^{-1}$ ]
FT	Fourierova transformace, Fourier transform
FT-ICR	iontová cyklotronová rezonance s Fourierovou transformací, Fourier transform ion cyclotron resonance
FWHM	šířka píku v polovině výšky, full width at half maximum
$F_M$	magnetická (Lorentzova) síla [N]
$F_O$	odstředivá síla [N]
ICR	iontová cyklotronová rezonance, ion cyclotron resonance
$I_S(t)$	signál proudu v čase $t$ [A]
LC/MS	kapalinová chromatografie s hmotnostně spektrometrickou detekcí, liquid chromatography with mass spectrometry detection
$m$	hmotnost částice [kg]
$m_{low}$	spodní hodnota $m/z$ sbíraného spektra [kg]
$m/z$	poměr hmotnosti ku náboji
MALDI	laserová desorpce/ionizace za účasti matrice, matrix-assisted laser desorption/ionization
$n$	celé kladné číslo
$N$	počet iontů v cyklotronové cele
NMR	nukleární magnetická rezonance, nuclear magnetic resonance
$\omega_C$	cyklotronová úhlová rychlost [ $rad s^{-1}$ ] nebo [ $s^{-1}$ ]
$\omega_T$	záchytná frekvence [ $s^{-1}$ ]
$\omega_+$	redukovaná cyklotronová frekvence [ $s^{-1}$ ]
$\omega_-$	magnetronová frekvence [ $s^{-1}$ ]

ppm	parts per million
$q$	elektrický náboj [C]
$r$	poloměr otáčení [m], poloměr spirální dráhy [m]
RC	elektrický obvod obsahující rezistor (resistor) a kondenzátor (capacitor)
$R_{FT}$	rozlišovací schopnost FT-ICR
$t$	čas [s]
$t_{AQ}$	čas doby sběru (akvizice) dat [s]
$t_{exc}$	čas excitace [s]
$v$	rychlost pohybu částice [ $m s^{-1}$ ]
$V_S(t)$	napěťový signál v čase $t$ [V]
$V_T$	záchytné napětí [V]
$z$	nábojové číslo

## LITERATURA

1. Fernandez-Lima F. A., Becker C., McKenna A. M., Rodgers R. P., Marshall A. G., Russell D. H.: *Anal. Chem.* 81, 9941 (2009).
2. Marshall A. G., Rodgers R. P.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 105, 18090 (2008).
3. Cooper H. J., Hakansson K., Marshall A. G.: *Mass Spectrom. Rev.* 24, 201 (2005).
4. Li H., Nguyen H. H., Ogorzalek Loo R. R., Campuzano I. D. G., Loo J. A.: *Nat. Chem.* 10, 139 (2018).
5. Sommer H., Thomas H. A., Hipple J. A.: *Phys. Rev.* 82, 697 (1951).
6. Marshall A. G.: *Int. J. Mass Spectrom.* 200, 331 (2000).
7. Boldin I. A., Nikolaev E. N.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25, 122 (2011).
8. Nikolaev E. N., Boldin I. A., Jertz R., Baykut G.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 22, 1125 (2011).
9. Schweihard L., Lindinger M., Kluge H. J.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 98, 25 (1990).
10. Nikolaev E. N., Gorshkov M. V., Mordehai A. V., Talrose V. L.: *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 4, 144 (1990).
11. Jertz R., Friedrich J., Kriete C., Nikolaev E. N., Baykut G.: *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 26, 1349 (2015).
12. Von Zahn U., Tatarczyk H.: *Phys. Lett.* 12, 190 (1964).
13. Marshall A. G., Hendrickson C. L.: *Int. J. Mass Spectrom.* 215, 59 (2002).
14. Comisarow M. B.: *Int. J. Mass Spectrom. Ion Physics* 26, 369 (1978).
15. Marshall A. G., Verdun F. R.: *Fourier Transforms in NMR, Optical, and Mass Spectrometry: A User's Handbook*; Elsevier Science Publishers, Amsterdam 2016.

**A. Škríba, J. Houšť, and V. Havlíček** (*Institute of Microbiology of the Czech Academy of Sciences, Prague*):  
**Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance**

We reviewed the basic principles of Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR-MS). Although only two installation sites do exist in the Czech Republic now (12T and 15T), new spread of the FT-ICR technology is expected due to important applications both in physical and biological chemistries. However, the substantial primary investment and high operational costs prevent massive installations. The current helium crisis has been reflected by a high liquid helium price,

which doubled within the past calendar year. As the world helium sources are expected to be exhausted by 2040, in response, the current world-leading vendor develops modern magnet technologies with negligible cryogen consumption.

**Keywords:** mass spectrometry, Fourier-transform ion cyclotron resonance, ion motion, image current detection

*Acknowledgments*

*This work was supported by Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic (LO1509), and the Czech Science Foundation (19-10907S).*