

高性能逆置双聚焦质谱计

胡 肇 恒

(中国科学院科学仪器厂)

〔摘要〕 本文提出了质谱仪器中几组由均匀磁场和环形电场组成的逆置双聚焦离子光学系统,给出了它们的几何参数和象差系数。文中还描述了加入静电四极透镜对提高分辨本领和灵敏度的作用。

一、引 言

色谱—质谱联用仪(GC/MS)在有机化合物的成份和结构分析中起着重要的作用,随着研究范围的扩大和深入,对质谱计的分析性能也提出了更高的要求。为此,除了需要研制适合于分析有机化合物和不易挥发化合物的新型离子源外,质量分析系统也必须采用更高性能的离子光学系统。

利用测量有机化合物的亚稳离子峰来判断化合物的分子量和结构是GC/MS的重要功能。目前,GC/MS的质量分析系统大都采用传统的顺置式双聚焦离子光学系统,其电场位于磁场前面。松田久^(1~4)等人对这种类型的离子光学系统进行了大量的研究,提出了很多高分辨大传输率的离子光学系统方案供设计者选择。逆置双聚焦质谱计是把磁场放在电场前面,对它的离子光学系统尚未广泛地探讨。T. Takida⁽⁶⁾等人发表了一个逆置双聚焦离子光学系统。这两种双聚焦质谱计都能分析化合物的亚稳离子在第一无场区断裂产生的亚稳离子峰。但是,逆置双聚焦质谱计还能分析第二无场区亚稳离子峰的动能谱,即质量分析离子动能谱(MIKES)。如果将它与碰撞活化(CA)或碰撞诱导断裂(CID)相结合还能把分析亚稳离子的能力进一步提高。虽然目前已有几种型号的GC/MS采用了逆置双聚焦质谱计,但是,为了更有效地对有机化合物进行分析,必须探讨更高性能的逆置双聚焦离子光学系统。本文介绍了几组均匀磁场和环形电场组合的离子光学系统,可使逆置双聚焦质谱计具有高分辨和大传输效率。文中还提出了在系统中添加一个静电四极透镜来进一步提高质谱计的性能。

二、均匀磁场和环形电场组成的离子光学系统

一般磁质谱计的分辨本领R

$$R = \frac{M}{\Delta M} = \frac{A_r}{A_x S_0 + \Delta + d} \quad (1)$$

1982年11月10日收

A_r 是质谱色散系数, A_x 是像放大倍数, S_0 是主缝宽度, Δ 是像差, d 是接收缝宽度。为了最有效地检测离子流, 取 $d = A_x S_0 + \Delta$

$$\Delta = A_{\alpha\alpha}\alpha^2 + A_{\alpha\delta}\alpha\delta + A_{\delta\delta}\delta^2 + A_{yy}y_0^2 + A_{y\beta}y_0\beta + A_{\beta\beta}\beta^2 \quad (2)$$

α 是离子束与光轴的径向交角, β 是轴向交角, δ 是离子的相对能量偏离, y_0 是主缝半高度, A_{ij} 是二级像差系数。

Y方向离子束的坐标位置 y_f

$$y_f = A_y y_0 + A_\beta \beta$$

A_y 和 A_β 是质谱计Y方向像和角度的放大倍数。为了电子倍增管接收方便, $2y_f r_m$ 限制在10:am以内。

环形静电场电极结构见图1, r_e 是径向曲率半径, R_e 是轴向曲率半径, Q_1 是入口端面

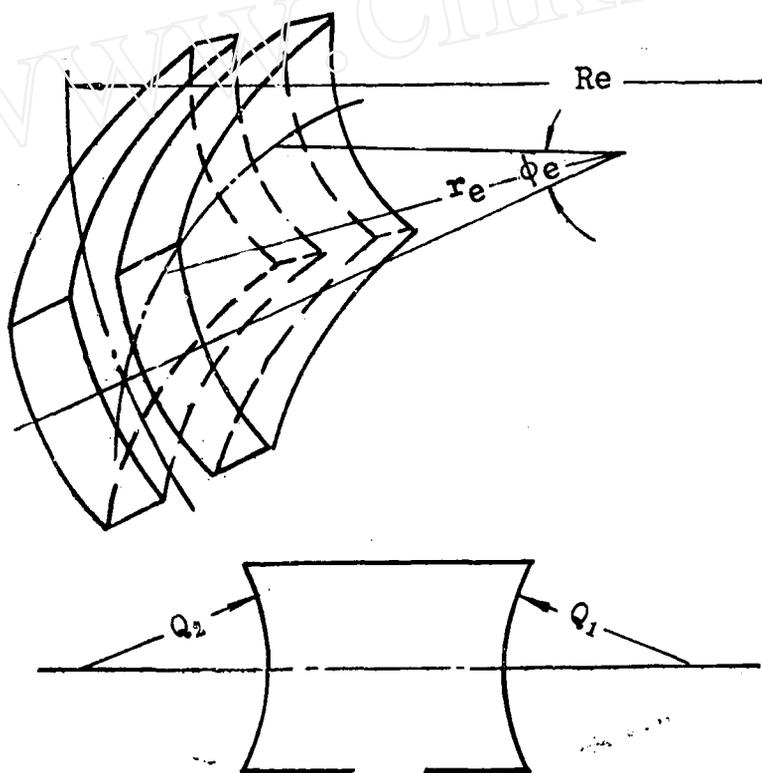


图1 环形静电场电极结构示意图

曲率半径, Q_2 是出口端面曲率半径, 环形电场参数 $C_1 = r_e/R_e$, $R_E = dR_e/dr_e$ 。电场入口端和出口端的边缘场屏蔽电极结构采用“TRIO”^[5]中 $NQE_1 = NQE_2 = 2$ 的形式。

R_1 是磁场入口端面曲率半径, E_2 是出口端面法线与光轴的交角。磁场入口端和出口端边缘场的屏蔽电极结构采用 $NM_1 = NM_2 = 3$ 的形式。

表1例举了四组逆置双聚焦离子光学系统的参数和像差系数。计算程序采用“TRIO”。表1中 L_1 是主缝到磁场入口端距离, L_2 是磁场出口端到静电场入口端距离, L_3 是磁场出口端到接收缝距离。

在这种类型的逆置双聚焦系统中, 磁场焦点在第二无场区内, 有利于进行CA和CID工作。并且, 这种系统只有磁场和电场, 结构比较简单, 便于制作。

表1 均匀磁场和环形电场组成的逆置双聚焦离子光学系统的参数和像差系数

	a	b	c	d
ϕ_m	75	80	85	90
E_2	-15	-12	-9	-7
R_1	-0.657	-0.701	-0.741	-0.80
ϕ_e	75	80	85	90
r_e	0.807	0.825	0.825	0.825
C_1	0.603	0.56	0.52	0.50
RE	2.17	1.902	1.593	0.978
Q_1	-0.519	-0.56	-0.585	-0.535
Q_2	-0.733	-0.625	-0.50	-0.378
L_1	0.966	1.0415	1.056	1.084
L_2	1.525	1.30	1.167	0.979
L_3	1.687	1.5163	1.182	1.074
A_x	2.422	2.079	1.691	1.528
A_y	-2.027	-1.925	-1.662	-1.592
A_{aa}	-0.0012	-0.005	0.0052	0.008
A_{as}	-0.207	-0.222	0.103	-0.051
A_{ss}	1.141	1.027	0.707	0.719
A_{yy}	-0.30	0.0029	-0.034	-0.010
$A_{y\beta}$	0	0.055	-0.0011	0.028
$A_{\beta\beta}$	0.096	-0.021	0.016	-0.0069
A_y	-0.724	0.468	-0.177	0.827
A_β	-1.152	-0.330	0.578	0.683

三、静电四极透镜、均匀磁场和环形电场组成的离子光学系统

像差 Δ 可以忽略时,分辨本领 R 近似地表示为 $R = (A_r/A_x)/2S$ 。从前式可以看出,减小 S_0 或增大 A_r/A_x 值都可以提高分辨本领,但是,减小 S_0 会减小离子流强度,降低灵敏度。本系统着眼点放在增大 A_r/A_x 值上。静电四极透镜与电磁场组合构成的离子光学系统就是实现这一目的的有效措施。

静电四极透镜是由四个圆柱电极构成,四个电极分别加上电压 V 和 $-V$ 。透镜在 Y 方向聚焦, X 方向发射,它与电磁场组成的逆置双聚焦离子光学系统的几何参数和像差系数列于表2。

表2 静电四极透镜与电磁场组成的逆置双聚焦离子光学系统的参数和像差系数

	a	b	c	d
ϕ_m	75	80	85	90
E_2	-15	-12	-9	-7
R_1	-0.657	-0.701	-0.743	-0.804
ϕ_e	75	80	85	90
r_e	0.807	0.825	0.825	0.825
Cl	0.603	0.56	0.52	0.5
RE	2.161	1.91	1.602	0.9925
Q_1	-0.518	-0.554	-0.585	-0.525
Q_2	-0.733	-0.625	-0.5	-0.378
Q_K	-2.75	-2.68	-2.35	-2.30
Q_L	0.25	0.25	0.25	0.25
L_1	0.80	0.80	0.80	0.80
L_2	0.532	0.596	0.546	0.564
L_3	1.525	1.30	1.167	0.979
L_4	1.687	1.5163	1.182	1.074
A_x	0.835	0.743	0.717	0.665
A_y	-2.027	-1.925	-1.662	-1.592
$A_{\alpha\alpha}$	0.0096	0	-0.0073	-0.0013
$A_{\alpha\beta}$	1.02	0.77	1.23	0.763
$A_{\beta\beta}$	1.146	1.021	0.705	0.713
A_{yy}	0.0087	0.0048	0	0.0051
$A_{y\beta}$	0.0116	-0.103	-0.099	-0.095
$A_{\beta\beta}$	-0.011	-0.031	-0.031	-0.0096
A_y	0.9	-0.166	-1.017	-1.085
A_β	-0.092	-0.336	-0.30	-0.264

表2中a组离子光学系统的结构图表示在图2,表2中 Q_L 是四极透镜的长度, Q_K 是透镜常数。

$$QK = \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{V}{U}} \quad (4)$$

r_0 是电极内接圆半径, U 是离子加速电压。

为了比较二种类型的离子光学系统的性能,将表1和表2中a组系统的分辨本领 R 与 S_0 的对应关系绘成曲线示于图3。从二组曲线可以清楚地看出后一种类型的离子光学系统除了分辨本领有所增加外,在 $S_0 > 10\mu\text{m}$ 时,分辨本领提高二倍左右。

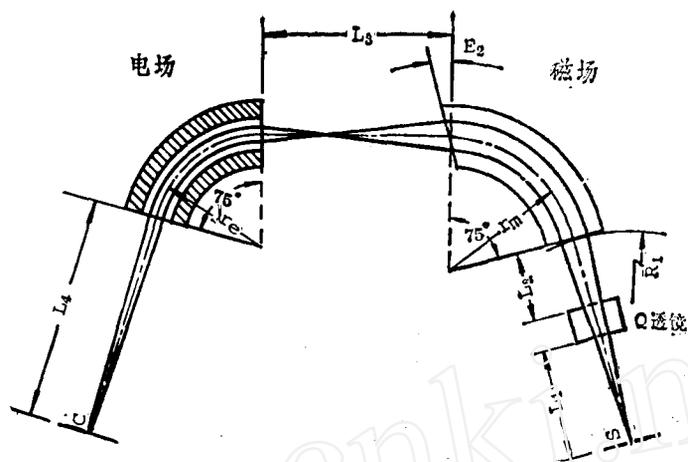


图2 逆置双聚焦离子光学系统示意图

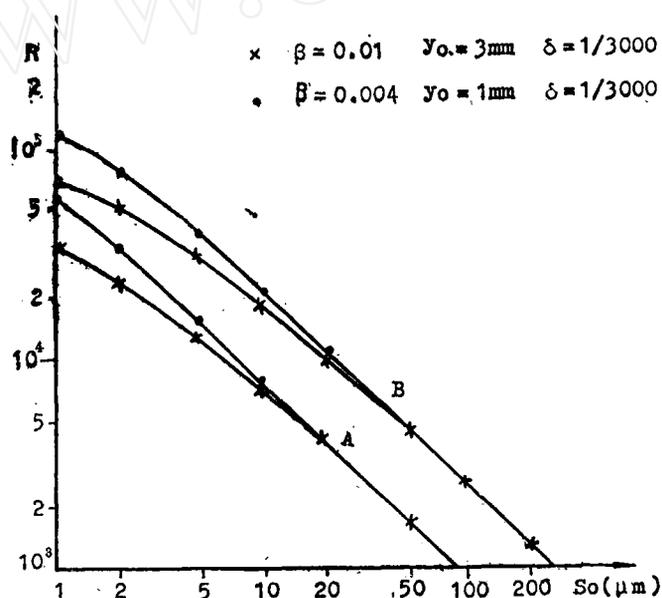


图3 分辨本领和主缝的关系 ($r_m = 20\text{cm}$)

A— a_1 组系统 B— a_2 组系统

四、结 语

逆置双聚焦质谱计在有机化合物分析中的作用越来越引起人们的重视，可以预料，在不久的将来会更多地应用于色谱—质谱联用仪和有机质谱计。中国科学院科学仪器厂研制成功了ZHP-5型高分辨有机质谱计，其离子光学系统是将松田久型顺置双聚焦质谱计改装成逆置式而制成的，它为采用新的逆置双聚焦离子光学系统制作质谱计提供了有用的经验。

参 考 文 献

1. H. Matsuda and T. Matsuo, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 6, 385 (1971).

2. H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 14, 219(1974).
3. S. Taya, H. Tsuyama, I. Kanomata, T. Noda and H. Matsuda, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 26, 77(1978).
4. H. Matsuda, Nucl. Instr. and Meth. 187, 127(1981).
5. T. Matsuo, H. Matsuda, Y. Fujita and H. Wollnik, Mass Spectrosc. 24, 19(1976).
6. T. Takeda and T. Kubodera, Mass Spectrosc. 30, 137(1982)

Reverse Geometry Double Focusing Mass Spectrometers with High Performance

Hu Zhaoheng

(Scientific Instrument Factory, Chinese Academy of Sciences)

Received 10 November 1982

Abstract

The paper presents several reverse geometry double focusing ion optical systems consisting of a homogeneous magnetic field and a toroidal condenser in mass spectrometer, and gives the geometric parameters of the construction and the coefficients of aberration. It also describes a quadrupole lens which improves the resolution and the sensitivity.

《电子显微学报》征订启事

《电子显微学报》是中国电子显微镜学会编辑出版的刊物，主要刊登电子显微学的理论、应用研究、实验技术和方法，以及有关仪器的科研成果、生产技术。此外，还报导电子显微学的发展动态、学术活动、讲座、经验交流以及书刊文献介绍评论等。

本刊主要读者对象为从事电子显微学的理论研究、电子显微镜的研制、生产，以及在生物和医学、金属、材料、地质、化工、半导体等应用方面的科学工作者、工程技术人员、管理人员和大专院校师生等。读者欲订本刊，请与北京2724信箱《电子显微学报》编辑部联系。