

富里叶变换离子回旋共振质谱计

周自衡

(中国科学院科学仪器厂)

〔摘要〕 本文介绍富里叶变换离子回旋共振质谱计的最新发展,工作原理、特点和应用。

富里叶变换离子回旋共振质谱计(FT-ICRMS或FT-MS)是新发展的一种有机质谱计。1949年Sommer^[1]等将离子回旋共振的原理首先用于质谱计,称为回旋共振质谱计。这种仪器的分辨本领很低,主要用作分压强计。经过不断发展,后来的离子回旋共振质谱计主要用于离子-分子反应的研究。直到1974年,Comisarow和Marshall^[2/3]将富里叶变换用于离子回旋共振质谱计,成为一种完全崭新的质谱计—FT-MS。

近年来由于计算机技术和超导磁铁的发展,FT-MS的水平迅速提高,它能获得超高分辨,质量精度也提高到ppm级,可确定化合物的元素组成,并发展为毛细管色谱-质谱联用和MS/MS。除化学电离外,激光解吸,快原子轰击也在这种仪器上得到应用。FT-MS已发展到作有机分析的实用阶段。美国Nicolet公司生产了型号为FT-1000的富里叶变换离子回旋共振质谱计^[4,5]。

一、富里叶变换离子回旋共振质谱计的原理^[6]

FT-MS的分析池是由六个电极构成立方体(图1):一对阱集极(T),一对传输极(N、S)和一对接收极(W、E)。灯丝*f*产生脉冲电子束,穿过池的中心,将池中气体分子电离为离子。在传输极(N、S)上加上射频电压,因此在两传输极间产生一交变电场。分析池和一真空系统相通,并置于一大型超导磁铁的极靴间,场强为*B*的磁场和电场垂直。质量为*m*,电荷为*Ze*速度为*v*的离子在磁场作用下,在垂直于磁场的平面上作圆周运动,洛伦兹力*ZevB*和离心力 $\frac{mv^2}{R}$ 平衡,因此 $\frac{mv^2}{R} = Ze v B$ 。离子运动一周所需时间 $t = \frac{2\pi R}{v}$,离子的

旋转频率为 $f = \frac{1}{t} = \frac{v}{2\pi R}$ 。所以离子的旋转频率

$$f = \frac{ZeB}{2\pi m} \quad (1)$$

(1)式可写为

$$f = 1.5356 \times 10^7 \frac{B}{m} \quad (2)$$

1982年11月15日收

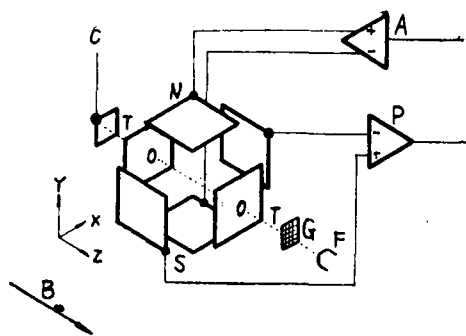


图1 FT-ICRMS的分析池

T—阱集极，N、S—传输极，W、E—接收极
f—灯丝。当阱集电位为正时，接收正离子，负
电位时，用于负离子。

式中 B —磁场强度 (单位为Tesla, 简写为T, ($T=10^4$ 高斯)), m —离子质量(单位 amu), f —离子旋转频率 (H_z)。

当池上射频电压的频率和离子旋转率相等时, 产生回旋共振, 离子从射频场中吸收能量, 轨道半径逐渐增大, 沿阿基米德螺线运动。

从(2)式可看出, 当磁场强度 B 一定时, 不同质量对应有不同的共振频率。当共振频率为 f_0 时 m_0 离子沿阿基米德螺线运动, 最后在接收极上产生象电流, 这个象电流是衰减的余弦波函数 $Ae^{-\beta t} \cos(2\pi f_0 t)$, 其中 A 是频率为 f_0 的弦波的振幅, β 为指数衰减常数。

如果磁场 B 为一定值, 在一定范围内连续快速改变射频电压频率, 在电子束脉冲周期内产生的各种质量的离子, 在一瞬间沿阿基米德螺线运动, 并在接收极上产生一个合成象电流。它是多种频率(对应多种质量)衰减余弦波叠加的时间函数, 如图2a所示。这个象电流经宽频放大器放大, 再经滤波, 模/数变换, 送入计算机存储器, 然后由计算机作富里叶变换。

FT-MS的富里叶变换可以表示为

$$Ae^{-\beta t} \cos(2\pi f_0 t) \bullet \text{---} \bigcirc \frac{A(\beta - j2\pi\Delta f)}{((2\pi\Delta f)^2 + \beta^2)} \quad (3)$$

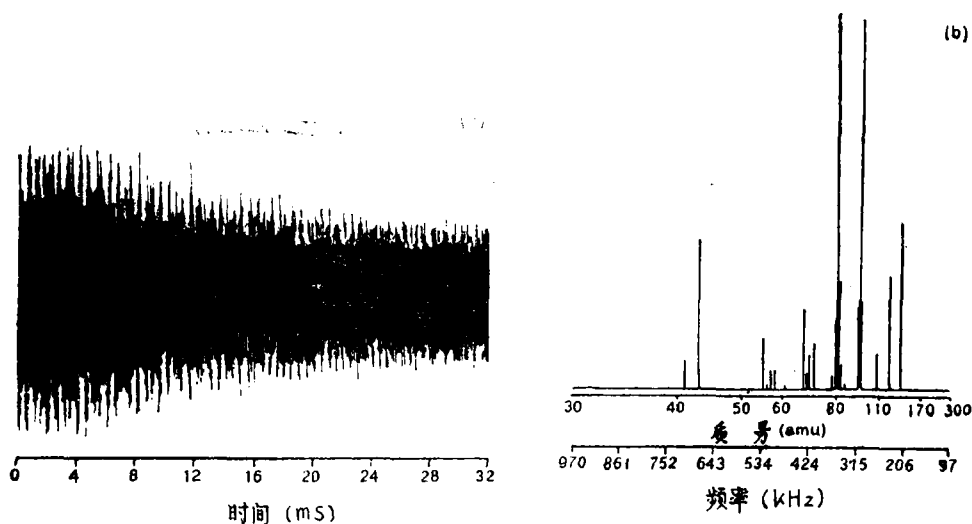


图2a—衰减的时间函数, 2b—频率谱(质谱)

(3) 式左边为时间函数, 右边为频率函数, 其中 $\Delta f = f - f_0$, $j = \sqrt{-1}$ 。它的实数部分为 $R_e = \frac{1}{2} A \frac{\beta}{(2\pi\Delta f)^2 + \beta^2}$ 。当 $f = f_0$, 即 $\Delta f = 0$ 时, 给出频率谱峰的最大值 $P = (R_e)_{\max} = \frac{1}{2} \frac{A}{\beta}$ 。

在计算机完成上述富里叶变换后, 给出以频率为横坐标, 以振幅为纵坐标的频率谱。用(2)式频率可换算为质量数, 振幅正比于离子强度, 因此得到一组质谱。图2a的时间函数经富里叶变换后, 由计算机输出图2b的频率谱(即质谱)。

二、富里叶变换离子回旋共振质谱计的分辨本领和质量范围⁽⁷⁻⁹⁾

当 $\Delta f_{1/2} = \frac{\beta}{2\pi}$ 时, R_e 为质谱峰的半高度, 因此质谱峰半高度时的宽度为

$$2\Delta f_{1/2} = \frac{\beta}{\pi} \quad (4)$$

50%峰高的分辨本领的定义为

$$R_p(50\%) = \frac{m}{\Delta m_{1/2}} = \frac{f_0}{2f_{1/2}}$$

将(1)式和(4)式代入, 得到FT-MS的分辨本领(50%谷)为

$$R_p(50\%) = \frac{m}{\Delta m_{1/2}} = \frac{ZeB}{2m\beta} \quad (5)$$

在(5)式中 $\beta = \frac{1}{\tau}$ (τ —衰减时间常数), 将(1)式代入(5)式得到 $R_p(50\%) =$

$\pi f_0 \tau$ 。这表明, FT-MS的分辨是离子回旋圈数的几倍, 或理解为共振频率愈高, 分辨本领愈高。但频率愈高, 对应的质量愈小。

FT-MS的分辨本领与数据采集时间 T' 和分析池内压强有关。为确保仪器的分辨本领, 要求 $\frac{1}{T'} \gg \xi$, 其中 ξ —池内离子与中性分子碰撞几率。例如池内压强为 10^{-8} 托, 允许 T' 为50毫米。考虑到数据采集时间 T' (毫秒)

$$R_p(50\%) = \frac{ZeBT'}{3.929 \times 10^{-3} m} \quad (6)$$

可见分辨本领与数据采集时间 T' 成正比, 但是增大 T' 受到 ξ 的限制, 即受到池内压强的影响。 T' 一般为几毫秒—几百毫秒。

因为FT-MS的分辨本领和磁场强度 B 及质量大小有关, 为了对不同仪器进行比较, 有人提出以质荷比 $m/Z = 78$, 磁场 $B = 1.2T$ 为标准进行规一化, 其公式为

$$R_p(50\%) = \frac{m(\text{标称})}{78} \times \frac{1.2}{B} R_p(\text{标称}) \quad (7)$$

表 1 给出几种不同质荷比时, 仪器的分辨本领。

FT-MS 的最大质量 m_{max}

$$m_{max} = \sqrt{2.545 \times 10^2 ZBT'} \quad (8)$$

表 1

m/z	B(T)	Rp(标称)	Rp(计算)
28	2.0	250,000	54,000
84	1.2	220,000	240,000
78	1.2	760,000	760,000
1166	1.9	60,000	570,500
166	4.7	1,500,000	810,000

三、FT-MS 的特点

和四极矩质谱计、双聚焦质谱计相比, FT-MS 具有自己的特点, 这些特点是:

1. FT-MS 具有超高分辨本领和有效高分辨本领

从表 1 可看出, FT-MS 分辨本领可达几十万到 150 万。图 3 是 Nicolet 公司的 FT-1000 型, 给出 $m/z = 84$, $B = 1.9T$, C_6D_6 和 C_6H_{12} 间分辨本领 700,000。

FT-MS 的分辨本领远远超过同等规模的双聚焦质谱计, 它的超高分辨本领不仅可以分辨质量极为接近的质量双线, 更重要的是可获得有效高分辨本领。

FT-MS 可以降低分辨本领扩展质量范围, 但仍能保持较高的分辨本领, 例如在 $m/z = 166$ 时, 分辨本领为 1,500,000, 扩展到 $m/z = 1660$ 处仍然可达到 150,000。更重要的是

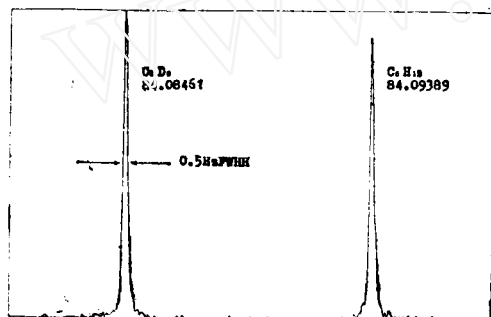


图 3 FT-MS 给出的 700,000 分辨本领压强 2×10^{-8} 托, $m/z = 84$, $B = 1.9T$

它在高分辨本领和大质量范围, 灵敏度不降低, 扫描速度仍然很快。因此 FT-MS 可以在大质量, 高灵敏度, 快扫描下获得有效高分辨本领。应该指出, 由于 A/D 变换速率和计算机存储器容量的限制, FT-MS 的扫描速度还是有限的。

2. 扫描速度快, 适合毛细管 GC/MS^[10]

Nicolet 公司的 FT-1000 能在中分辨每秒扫 100 组质谱, 每组质谱的质量数达到 1000。此扫描快于四极矩质谱计, 更适合于毛细管色谱—质谱联用。

FT-MS 还可以在较窄的质量范围内作高分辨的 GC/MS, 或者在 GC/MS 时作高分辨的多离子检测。

3. ppm 级的质量测定精度^[11]

经过对分析池的不断改进^[12], 且采用高稳定的超导磁铁, 又由于近代电子学有关频率的测定精度可达零点几 ppm, 目前已达到 ppm 级的质量精度。表 2 给出一组质量测量精度。

4. 可进行低压化学电离^[13]

FT-MS 的离子—分子反应的压强比一般质谱计低 5 个数量级, 可低到 10^{-6} 托, 样品分压强低到 $10^{-7} - 10^{-8}$ 托。因此提高了低蒸气压样品的灵敏度, 有可能进行低挥发性样品的测

表 2

元素组成	测量质量	计算质量	误差 (ppm)
C_6H_6	78.0469	78.0470	1.3
$C_6H_4 \text{ } ^{79}Br$	154.9488	154.9497	5.8
$C_6H_8 \text{ } ^{81}Br$	156.9486	156.9477	5.7
$C_6H_4 \text{ } ^{81}Br \text{ } ^{79}Br$	235.8660	235.8661	0.4

量。

FT-MS 所以能在低压下进行离子-分子反应, 是因为它可将离子较长时间(几毫秒—几秒) 阱集在分析池内, 增大了离子-分子间的碰撞几率。阱集时间是由计算机控制的, 即离子产生与激发共振间的时间为零时是 EI 型电离, 大于零则为 CI 型电离。正因为是计算机控制的, 从 EI 型切换到 CI 型只需 200 毫秒。正负离子的切换只需改变分析池的阱集电压的极性。

FT-MS 可以不用反应气进行离子-分子反应, 即所谓“自身化学电离”, 它利用样品本身的碎片离子作为反应气离子。图 4 是 EI 和自身 CI 谱的比较。

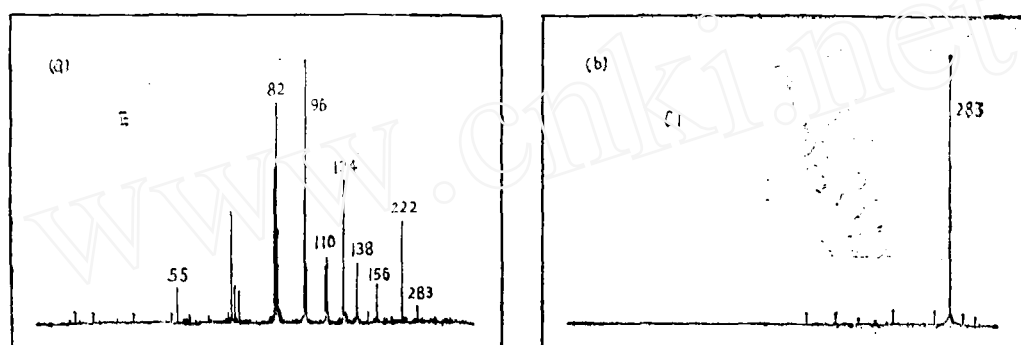


图 4 EI 和自身 CI 谱的比较

5. 可作 MS/MS 和碰撞活化^[14]

FT-MS 可在不增加设备的条件下实现 MS/MS。当仪器调到感兴趣质量的频率时, 进行碰撞活化, 然后再作频率扫描取得它的碎片离子谱。在碰撞活化前, 施加大振幅的射频电压, 清除其他离子。

6. 可采用激光解吸^[15]和快原子轰击

FT-MS 已进行激光解吸和快原子轰击的应用, 它能够分析热不稳定性, 不易挥发性和强极性化合物。

7. 机械结构简单, 不象双聚焦和四极矩质谱计那样需要精密机械组件, 因此可靠性强, 操作简便。

8. FT-MS 不存在高压, 不存在高压放电问题, 也不需要经常清洗离子源。

9. FT-MS 在使用维护方面最大的缺点是需要价格昂贵的液氮, 如 Nicolet 的 FT-1000 型每月需要 30 升液氮。

四、FT-MS 仪器的典型参数

分析池由六块不锈钢(或网)构成 $25.4 \times 25.4 \times 25.4$ 毫米³的立方体,彼此用陶瓷绝缘。工作压强 10^{-7} — 10^{-3} 托。超导磁铁的场强 1T — 4.7T , 间隙 0.0762 米, 均匀性 10^{-5} , 阱电压 1 伏— 15 伏。射率电压 20mv (p-p)— 400mv (p-p), 频率范围 10kHz — 2MHz ; 宽频带放大器带宽 100kHz — 3MHz 。A/D变换器是 12 位, 变换速率 5MHz 。计算机存储量 512K , 12 位。

参 考 文 献

- (1) Sommer, H., Thomas, H. A. and Hipple, J. A., *phys. Rev.*, **76**, 1887 (1949)
- (2) Comisarow, M. B., Marshall, A. G., *Chem. phys. Lett.*, **25**, 282 (1974)
- (3) Comisarow, M. B., Marshall, A. G., *Can. J. Chem.*, **52**, 1997 (1974)
- (4) Nicolet Analytical Instruments "Preliminary Bulletin for 1981 AMS Conference" Nicolet FT-MS 1000, 1981, 5
- (5) Wilkins, C. L., Gross, M. L., *Anal. Chem.*, **53**, 1661A(1981)
- (6) Ledford, E. B. Jr., Sahba Ghaderi, Wilkins, C. L. and Gross, M. L., *Advances in Mass Spectrometry*, vol. 8B, p. 1707
- (7) Marshall, A. G., *Anal. Chem.*, **51**, 1710(1979)
- (8) Ledford, E. B. Jr., Sahba Ghaderi, White, R. L., Gross, M. L., Wilkins, C. L., *Anal. Chem.*, **52**, 1090(1980)
- (9) White, R. L., Ledford, E. B. Jr., Sahba Ghaderi, Wilkins, C. L., Gross, M. L., *Anal. Chem.*, **52**, 1525(1980)
- (10) Edward B. Ledford, Jr., Robert L. White, Sahba Ghaderi, Charles L. Wilkins and Michael L. Gross *Anal. Chem.* **52**, 2450(1980)
- (11) Ledford, E. B. Jr., Sahba Ghaderi, R. L. White, R. B. Spencer, P. S. Kulkarni, C. L. Wilkins, M. L. Gross
- (12) Comisarow, M. B., *Int. J. Mass Spectr. and ion phys.* **37**, 251(1981)
- (13) Sahba Ghaderi, P. S. Kulkarni, Edward B. Ledford, Jr., Charles L. Wilkins, and Michael L. Gross *Anal. Chem.* **53**, 428(1981)
- (14) Cody, R. B., Burnier, R. C., Freiser, B. S., *Anal. Chem.* **54**, 96 (1982)
- (15) McCreey, D. A., Ledford, E. B. Jr., Gross, M. L., *Anal. Chem.*, **54**, 1435(1982)

Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer

Zhou Ziheng

(Scientific Instrument Factory, **Academia Sinica**)

The advances, principles, Characteristics and Applications of the Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer are described,