

高阶场效应对四极质谱性能的影响

蒋公羽, 罗 婵, 姜 丹, 周鸣飞, 丁传凡*

(复旦大学化学系激光化学研究所, 上海 200433)

The Effect of Higher Order Fields on Quadrupole Mass Filter

JIANG Gong-yu, LUO Chan, JIANG Dan, ZHOU Ming-fei, DING Chuan-fan*

(Laser Chemistry Institute, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: The effects of higher order fields, such as A_6 , A_{10} on linear quadrupole field have been studied by theoretic simulations. The first stability diagram of linear quadrupole mass filter, which determines the performance of linear quadrupole mass filter, particularly the mass resolution, is distorted with tadded higher order fields.

Key words: quadrupole mass spectrometer; first stability diagram; higher order fields; mass resolution

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2006)增刊-190-02

1 引言

四极质谱仪是目前使用最多的质谱仪器之一, 被广泛用于生命科学, 化学, 地质科学, 医药卫生, 环境科学等各个领域^[1-5]。

四极质谱的工作原理可以简单地用四极质谱的稳定区图来描述。对于具有理想四极场分布的理想四极质谱仪, 其稳定图近似为一锐角三角形。其顶端近似为一个锐角。从理论上讲, 一个具有理想四极场分布的理想四极质谱仪, 其质量分辨可以是无限大。

在实际应用中, 一个具有完美四极场的四极质谱是很难做到的。其原因主要有, 第一, 完美四极场要求有完美的双曲面电极结构, 这是目前的机械加工水平所做不到的。第二, 完美四极场不仅要求四根电极具有完美的双曲面结构, 还要求这四根电极在组装固定后, 具有零误差的平行度。这也是目前的技术水平所达不到的。此外,

由于生产高精度的双曲面电极需要很高的技术和设备, 其生产成本很高。故人们常常使用对机械加工工艺要求较为简单的圆柱形电极杆来代替双曲面电极杆。

有关四极质谱仪的电极形状, 电极安置方式对四极质谱性能的影响, 一直是大家感兴趣的问题。前人的研究表明, 当用圆柱型电极取代双曲面电极来建造四极杆系统时, 除四极电场外, 还有 12 极场(A_6), 20 极场(A_{10}) 等高阶场产生。其中 12 极场的是除四极场外, 所占比例最大, 20 极场次之。其它更高阶场的成分越来越小。

由于用双曲面电极建造的四极杆系统只产生纯粹的四极电场成分, 大家认为, 12 极场, 20 极场等高阶场成分是导致四极质谱性能变差的根本原因。

本文用理论计算的方法, 详细研究了不同高

阶场成分,如六极场(A_3),八极场(A_4),十极场(A_5),十二极场(A_6)等。这些高阶场成分的存在将引起四极质谱第一稳定区图的变化,进而使得所得到的质谱峰峰形变差,质量分辨能力的下降等。随着几何误差的增大,高阶场的分量也会越来越大,因而四极质谱仪的性能也将越来越差。四极电场中的高阶电场可以是由于机械加工精度不够所引起,也可以通过其他方法产生。因此,了解高阶场的产生原因对于提高质谱性能和功能都具有重要的理论和应用上的意义。

2 计算方法

本文研究内容包括以下两个方面:(1)用数值计算的方法得到了不同高阶场成分下的四极质谱第一稳定区图;(2)不同情况下得到的离子质谱的谱峰变化情况。

所使用的计算程序不定义具体的四极质量分析器的形状,而是直接设定四极质量分析器的场参数 $A_2, A_3, A_4, A_5, A_6, A_7, A_8, A_9, A_{10}$ 。通过设定各个极场不同的强度,在计算上创造一个完美的理论场。其中 A_2 对应四极场, A_3 对应六极场, A_4 对应八极场, A_5 对应十极场, A_6 对应十二极场, A_7 对应十四极场, A_8 对应十六极场, A_9 对应十八极场, A_{10} 对应二十极场。

这里需要说明的是,由于在计算第一稳定图和质谱峰峰形时,只引用各种高价电场的数值,而不牵涉到它们的产生方法,故其所得到的结果对其它形状的电极同样适用。这点我们在以后的研究工作中将会作进一步的讨论。

本工作所用的计算方法可参见文献[7]和[8],这里不再赘述。

3 结果与讨论

本文理论计算结果表明:线性四极质量分析

器的高阶场成分将直接影响离子在四极杆电极中的运动动力学,导致四极质谱工作性能的变化。其主要表现为:

1. 线性四极电场中的高阶场成分将使得四极质谱的第一稳定区图发生改变。其中对四极质谱质量分别影响最大的稳定区图顶端将从近似的锐角形变成圆弧形。这将使得此条件下工作的四极质谱的质量分辨能力大为降低。

2. 质谱峰峰形的理论计算结果显示,高阶场成分将严重影响质量分辨能力。它们将使得质量分辨能力大为降低。质谱峰的对称性也将受到影响。如谱峰变得严重不对称,并在低质量数方向出现所谓的“峰尾”等。

参考文献:

- [1] Aebersold R, Mann M. Mass Spectrometry-based Proteomics[J]. Nature, 2003,422:198-207.
- [2] Kassel D. Combinatorial Chemistry and Mass Spectrometry in the 21st Century Drug Discovery Laboratory[J]. Chemical Reviews, 2001,101:255-267.
- [3] Richardson S. Mass Spectrometry in Environmental Sciences[J]. Chemical Reviews, 2001, 101: 211-254.
- [4] Hofstadler S, Griffey R. Analysis of Noncovalent Complexes of DNA and RNA by Mass Spectrometry[J]. Chemical Reviews, 2001, 101:377.
- [5] Mann M, Hendrickson R, A Pandey A. Analysis of Proteins and Proteomes by Mass Spectrometry [J]. Annu. Rev. Biochem. 2001, 70: 437-473.
- [6] Ding C, N. Kononkov N, Douglas D. Quadrupole Mass Filters with Added Octopole Fields[J]. Rapid Commu. Mass Spectrom. 2003, 17: 2 494.
- [7] Sudakov M, Douglas D. Linear Quadrupoles with Added Octopole Fields[J]. Rapid Commun. Mass Spectrum. 2003, 17: 2 290-2 294.