

# 一种附有过滤噪声场的离子阱质谱计

王梦瑞

(中国科学院北京科学仪器研制中心 北京 100080)

**[摘要]**本文介绍一种由 Teledyne Electronic Technologies 公司最近获得专利的带有过滤噪声场(Filtered Noise Field, 简称 FNF™)的离子阱质谱计, 此项专利显著地改善了仪器的灵敏度和离子阱质谱计的特性。

**关键词:**过滤噪声场 离子阱质谱计 三维四极 选择离子监测器

## 1 前言

近些年来质谱工作者在质谱仪器的研制开发方面不断地取得许多新进展, 其中 Teledyne Electronic Technologies 公司研制生产的 3DQ Discovery™ 质谱计就是一种。该质谱计是一种三维四极质谱计(3DQ 是三维四极的英文缩写), 价格约为性能与其相似的最好的四极质谱计的一半。仪器外形如图 1。

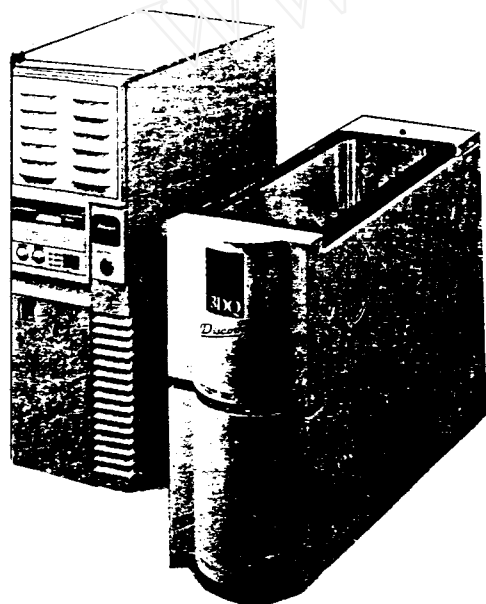


图 1 仪器外形

与四极质谱计相同, 离子阱质谱计也是利用离子在快速改变的电场中使不同质荷比的离子得到分离。与四极质谱计不同之处是四极质谱计是将加速后的离子在进入四极杆的分析室内时, 每次只有一种质量的离子能到达分析室另一端的检测器, 而离子阱质谱计则利用物理方法把在称为质量分析器中的全部离子都“捕集”在内, 这种“陷阱”的结构实际上是环形电极内的一个空腔, 其上下两端用称为端盖(End Cap)的电极盖住, 分析器的原理如图 2 所示。

样品从加热的进样管路经样品入口而进入分析室空腔, 位于上端盖处的铼带灯丝产生电子, 由于控制改变电极极性使电子以脉冲形式进入腔中, 从而使样品离化。把精确控制的电压加到环形电极和端电极上便

1996-09-20 收

产生了电场,从而使这个体积约为  $49\text{cm}^3$  的电离腔变成了一个空间的三维电磁场,加在环形电极上的射频(RF)电压使得离子以各种频率振荡,该频率又随此射频电压的幅值而改变。利用这种振荡可将不同的离子按其不同质荷比由端盖上的小孔排出而最后进入检测器。一般离子阱质谱计比大多数其它类型的质谱计体积小,而灵敏度较高,易于操作和维护,和其他质谱仪器一样也可用来进行质量数相同但原子组成不同的二次分析,有时甚至可作三次分析,这种多级分析功能在复杂混合物和未知物的分析中尤为重要。

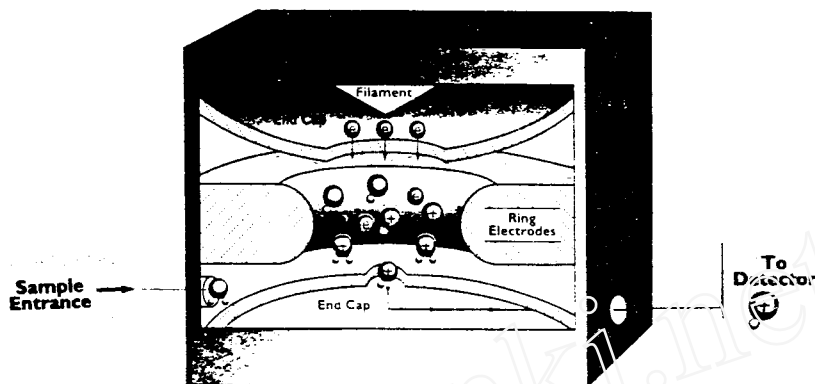


图 2 仪器原理

对扇形磁质谱计和四极质谱计来说要用昂贵的和复杂的串接质量分析器才能得到多级分析,而离子阱则能在单一装置中实现多次分析。

## 2 过滤噪声场™

3DQ Discovery 这种崭新的小型离子阱质谱计的关键部份是过滤噪声场,这一特殊的部件是由 Paul Kelley 和 Don Hoekman 发明并获得专利权的,其中包括仪器的特殊软件。

举例来说,分析工作需要寻找一种浓度为  $10^{-6}$  量级的特殊物质,而且它本身又是某一种很复杂的混合物中的含量很少的一个组分。目标物可能是血样或尿样中的尼古丁、咖啡因或其它毒品,这些样品本身还含有人体代谢的其它许多化合物,这就必需用离子阱在捕集 100 万个离子的同时去鉴别并定量分析这种  $10^{-6}$  浓度的目标物,为此需要在不捕集其它无关或无用的离子的条件下,设法贮存或收集极少量的尼古丁或咖啡因的离子。

Teledyne 的思路是在向离子阱内不断地注入离子的同时,除了要寻找的一种或几种离子外还要不断地把其它离子都排出去,用这种方法来过滤样品,这样才能在有效地提高仪器灵敏度的同时又不降低仪器的性能。为了实现这一目的,Teledyne 的措施是用数字技术产生一种 RF“噪声”波,实际上是一种数字化聚集波,它由被捕集离子运动的所有不同频率组成,然后从这个“噪声”波形中减去相当于要保留的目标离子的频率,对在电离室内的离子施加这种带“缺口”的波形后,除了相当于此缺口频率的目标离子外,其它所有离子均被推出电离室,随后目标离子才通过端电极上的出口被送入检测器。

Teledyne 为这一概念命名为过滤噪声场。这一专利技术的开发实现了前所未有的小

型化和相对价廉的质谱计,从而使仪器能在高浓度干扰物存在的条件下检测出浓度很低的目标化合物。

前已述及过滤噪声场离子阱仪器的多级质谱法的工作原理是在第一级质量分析中选定一个特定质量数的目标离子,而把其他所有离子都排出,该目标离子称为母离子。它被贮存在离子阱中,不由端盖孔或出口排出而被检测或计数,在第二级内此母离子的能量再次被增高直至与在正常操作过程中的缓冲气体的氮氧相碰撞,从而使此子母离子解离为碎片离子,此子离子随后经端盖孔或出口排出,并被检测计数。按质荷比分析这些子离子的相对丰度就可准确定性测定原来的母离子。

一般来说这种 Teledyne 过滤噪声场仪器检测污染物浓度的灵敏度要比单级四极质谱计高 50~100 倍,比三级串接四极质谱计高 20~50 倍,即使目标化合物存在高浓度复杂样品中(例如尿、毛发、血液或其他混合废物等),这种质谱计也能鉴别出浓度极低的目标物。

过滤噪声场 3DQ Discovery 质谱计包括:(1)离子阱质谱计主机,主机约重 30kg,放在体积为 0.028m<sup>3</sup> 的长方形箱体,其中还有 RF 发生器和各种供电电源;(2)另一长方形箱重约 13.6kg,体积为 0.028m<sup>3</sup>,其中包括能产生所有重要波形的信号发生器、仪器控制电路和所有的电子仪器;(3)仪器数据处理系统配有 80486DX 处理器和软件窗(Microsoft windows<sup>TM</sup>)。

这种带有过滤噪声场的离子阱质谱计明显地改善了仪器的灵敏度和离子阱特性,从而使在分析复杂混合物如空气混杂废物、污物、尿、头发、血液和其他复杂的物质时可以获得较低的检测极限。为分析复杂混合物中的痕量物质而进行同时洗提以及大量预处理的工作曾经是极难解决的问题,现在已可以得到解决。这种新的过滤噪声技术加上仪器多方面的适应性,给仪器以真实的选择离子监测器(Selective ion monitoring FNF-SIM<sup>TM</sup>)和真实的多离子监测器(FNF-MIM<sup>TM</sup>),从而提高了化学电离选择反应(FNF-SRI-CI<sup>TM</sup>)和多级实验(FNF-MS/MS<sup>o</sup>)的分析能力,同时也扩展了不适于用通常离子阱分析的质量范围。

### 3 仪器主要性能指标

性能	一般技术指标	发展前景
质量数范围	10~650u	10~2000u
扫描速度	30μs/u	1μs/u
检测极限	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-12</sup>
动态范围	10 <sup>5</sup>	10 <sup>5</sup>
离化方式	电子电离、化学电离	电子电离、化学电离、辉光放电电离
质量分析	MS <sup>o</sup>	MS <sup>o</sup>
体积	0.085m <sup>3</sup>	0.057m <sup>3</sup>
重量	45.4kg	22.7kg
消耗功率	600W	300W
接口	气相色谱、固体探头、液体探头	实时在线 液相、气相、固体的直接进样,接液相色谱

#### 4 应用

Teledyne Electronic Technologies 公司发展的第二代离子阱质谱计扩展了仪器的用途,这些新仪器将基本仪器用于许多方面,其中最重要的用途为:(1)环境监测,例如空气、水、泥土、污物等的分析,以及其它环境监测和食品加工过程中的实时监测、农药除草剂和其它物质的分析;(2)危险污物的分析;(3)爆炸性物质的检测;(4)麻醉剂检测;(5)紧急情况下(如火灾、潜在的毒物)危险物溢出时及时的分析;(6)程序监测控制;(7)疾病诊断的呼吸分析及临床试验;(8)军事上的应用(如检测氧气和生物毒素分析);(9)非军事化的活性(activities)监测,测定毒物的破坏性等;(10)研究开发前沿生物科学技术,如 DNA,蛋白质、氨基酸以及与大小分子有关的研究工作;(11)司法和公共安全,如现场检测毒品和其它类似的法医鉴定工作。

总之,由于这种仪器轻便、价廉、灵敏度高及适用性广等特点,可以预料其应用前景是十分广阔的。

#### 参 考 文 献

- 1 Paul. w, Steinwedel H Z. Naturforsch 1953, 8A, 443
- 2 Fischer E Z. Physik, 1959, 156, 1
- 3 Mass Spectrometry Analyzing the Molecular World, Teledyne Report, 1994

## A New Ion Trap Mass Spectrometer With a Filtered Noise Field

Wang Mengrui

(Beijing Research and Development Center of Scientific Instruments, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Received 1996-09-20

Abstract

This paper introduces a new ion trap mass spectrometer with a new method of operation named Filtered Noise Field (FNF<sup>TM</sup>) which is recently patented by Teledyne Electronic Technologies Inc Company. This new ion trap method of operation significantly enhances and exceeds the currently available commercial ion trap technology.

**Key Words:** filtered noise field, ion trap mass spectrometer, three-dimensional quadrupole (3DQ), selective ion monitoring, multiple ion monitoring