

## 第20章 质谱仪的搭建、调试及应用

### 实验目的

1. 学习飞行时间质量分析器（TOF）、电子轰击离子源（EI）的基本原理。
2. 了解电子轰击-飞行时间质谱仪的基本结构及其搭建方法
3. 掌握电子轰击-飞行时间质谱仪的参数调试方法。
4. 掌握质谱图的解析方法。

### 第一节 质谱仪的构造及基本原理介绍

#### 1. 何为质谱仪，质谱仪的用途？

质谱仪是用于检测不同质荷比离子的相对强度的分析仪器。通过质谱仪的分析检测可以得到离子的分子量，若检测得到的离子是待测化合物的分子离子峰，就能够得到化合物的分子量。

首先，介绍质谱相关的两个名词：同位素和相对原子质量。同位素是具有相同质子数，不同中子数的同一元素的不同核素。如：碳-12 ( $^{12}\text{C}$ ) 和碳-13 ( $^{13}\text{C}$ )、氯-35 ( $^{35}\text{Cl}$ ) 和氯-37 ( $^{37}\text{Cl}$ )、银-107 ( $^{107}\text{Ag}$ ) 和银-109 ( $^{109}\text{Ag}$ )。在自然界中某一元素的各种同位素的相对含量是固定的。如  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}=1/0.011$ ， $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}\approx 3/1$ ， $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}\approx 1/1$ 。相对原子质量是指以碳-12 原子质量的  $1/12$  作为标准，任何一种原子的质量跟一个碳-12 原子质量的  $1/12$  的比值。虽然  $^{12}\text{C}$  的相对原子质量为 12，但是其他原子与其的比值都不是整数，因此质谱测得的精确分子量可用于表征化合物的分子式。例如若只考虑相对原子质量的整数部分， $\text{N}_2$  和  $\text{CO}$  和相对分子质量都为 28，但若考虑到精确的相对原子质量， $\text{N}_2$  和  $\text{CO}$  的精确相对分子质量分别为 28.006 和 27.995。因此，结合同位素峰形的分布和精确的质量，通过质谱分析可以获得待测化合物的分子式。

此外，质谱分析除了得到待测化合物的分子离子峰外，还能得到化合物的相关碎片峰，解析谱图中的碎片峰可以推测出待测化合物的分子结构及元素组成信息。因此，质谱仪是定性分析未知化合物的化学及结构组成的强有力的分析仪器。

#### 2. 质谱仪的构造

如图 1 所示，质谱仪一般由离子源、质量分析器、检测器和真空系统组成。

离子源：中性的样品分子离子化生成离子。常见的离子源有：电子轰击电离离子源（EI）、化学电离源（CI）、电喷雾电离源（ESI）、大气压化学电离源（APCI）和基质辅助激光解析电离源（MALDI）。

质量分析器：利用电场或者磁场，将离子源电离产生的不同质量的离子按质荷比（ $m/z$ ）分离。常见的质量分析器有：四极杆（Quadrupole）、离子阱（Ion trap）、飞行时间（Time-of-Flight, TOF）、扇形磁场（Magnetic Sector）、轨道阱（Orbitrap）和离子回旋共振（Ion Cyclotron Resonance, ICR）。

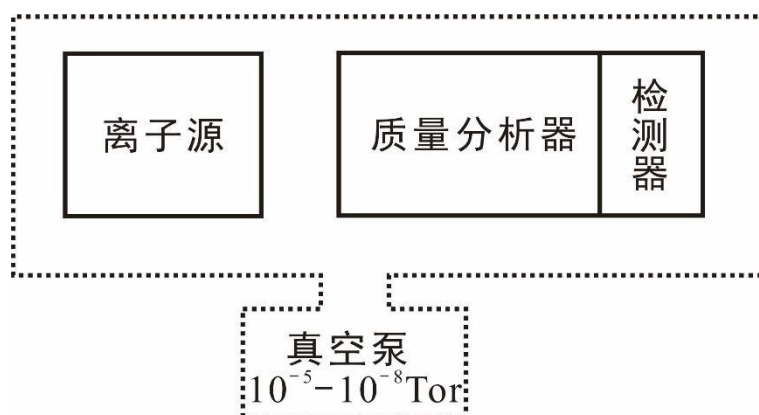


图 1 质谱仪的构造示意图。

检测器：采集和放大质量分析器中分离开的离子的信号。常见的检测器有：法拉第筒（Faraday cup）、打拿级电子倍增器（Discrete dynode electron multipliers）、通道电子倍增器（Channel electron multipliers）和微通道板（Microchannel Plates MCP）。

真空泵：对质谱仪进行抽气，使得质谱仪处于真空状态。常见的真空泵有隔膜泵、油泵和涡轮分子泵。

## 2.1 电子轰击电离离子源

电子轰击电离离子源的工作原理为：通过加热由钨或者铯组成的金属灯丝，电子从发热的灯丝表面逃逸出来后在电场的作用下朝阳极方向加速运动形成高能电子。在电离室中，样品分子与高能电子碰撞，高能电子将能量转移到中性样品分子上，激发样品分子的电子并将其逐出，形成分子离子 $[M]^+$ （图 2）。

自由基离子（ $[M]^+$ ）通过以下断裂途径形成稳定的离子：



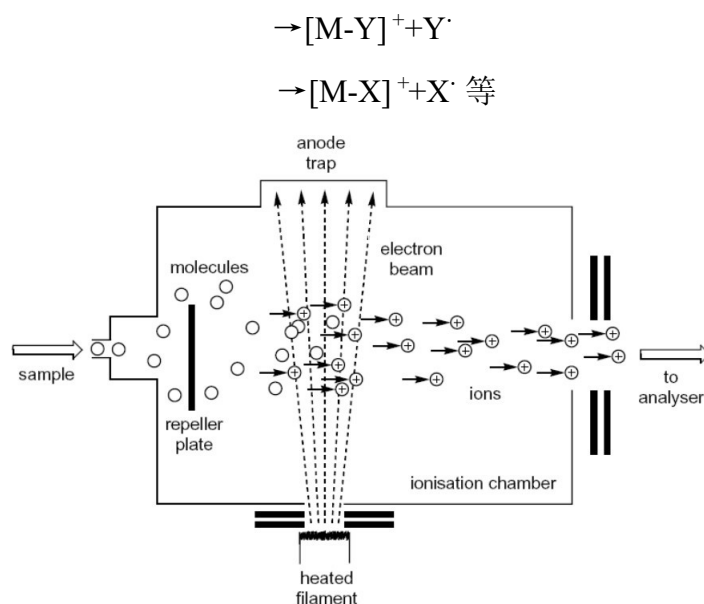


图 2 电子轰击电离离子源构造图。

电子轰击电离源的优点是构造简单、便捷，价格便宜。缺点是电离的能量高，待测样品分子一般都形成碎片离子峰，属于硬离子源。碎片离子还能进一步的碎裂或者发生重排，形成的谱图复杂，但是电子轰击离子源形成的谱图既有高度的重现性，又有丰富的碎片峰，能提供丰富有用的结构信息。

## 2.2 飞行时间质量分析器

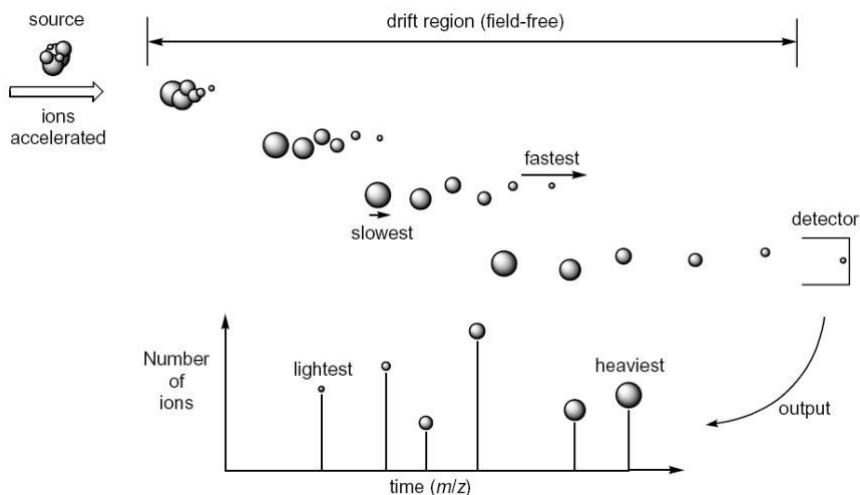


图 3 飞行时间质量分析器原理图

飞行时间质量分析器的运行原理为：离子通过脉冲电压产生的电场加速进入到分析器的无场区中，由于所加的脉冲电压值是固定，对于带相同电荷的离子所获得的动能是相同的，因而质量越小的离子通过加速电场后获得的速度越大，飞

跃无场区到达检测器所需的时间越短，反之亦然。最终依据离子到达检测器的时间顺序将其转化成质谱图（图 3）。

离子经过脉冲电场加速所获得的动能 $KE$ 为：

$$KE = zeV \quad (z \text{ 为离子所带的电荷数, } e \text{ 为电子, } V \text{ 为加速脉冲电压}) \quad (1.1)$$

带有相同电荷的离子进入自由场区域的动能相同，为：

$$KE = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \quad (1.2)$$

由式 1.1 和式 1.2 可得到等式：

$$zeV = \frac{1}{2}m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 \quad (1.3)$$

将式 1.3 两边重新排列，对于给定质荷比（ $m/z$ ）的离子有如下表达式：

$$m/z = 2eV \frac{\Delta t^2}{\Delta x^2} \quad (1.4)$$

将  $1\text{Da}=1.660\times 10^{-27}\text{ kg}$ ， $e=1.60\times 10^{-19}\text{ C}$  代入式 1.4 可得：

$$m/z = 1.928\times 10^8 V \frac{\Delta t^2}{\Delta x^2}$$

其中 $V$ 为脉冲电场的加速电压， $\Delta t$  为离子的飞行时间（单位为秒）， $\Delta x$  为飞行管的长度（单位为米）。

为了使离子能够安全的通过飞行时间质量分析器的无场区最终到达检测器，离子在飞行管里自由飞行时不能与其他气体分子发生碰撞，因此质谱仪器需要在一定的真空环境下运行。

## 2.3 平均自由程

在一定的条件下，一个气体分子在连续两次碰撞之间可能通过的各段自由运动路程的平均值，称为分子的平均自由程，用符号 $\lambda$ 表示，单位为米。

若分子有效半径为 $d$ ，气体压强为 $P$ ，则分子的平均自由程为：

$$\lambda = \frac{KT}{\sqrt{2}\pi d^2 P} \quad (K \text{ 为波尔兹曼常数, } T \text{ 为绝对温度})$$

对于室温下的空气分子，

$$\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}}{P[\text{Torr}]}$$

因此，对于飞行管距离为43 cm，仪器的真空度需要低于 $1.16\times 10^{-4}\text{ Torr}$ ，离子才能安全的飞达检测器。

## 2.4 微通道板

目前，电子倍增器（electron multiplier，EM）是质谱仪器中用于检测离子信

号强度最常使用的检测器。质量分析器分离后的离子经过加速后撞击电子倍增器产生大量的二次电子，从而提高了信号检测效率。具体过程为：在打拿级（conversion dynode）加上 $\pm 3 \sim \pm 30$  kV的高电压，正离子或者负离子经过加速后高速撞击到打拿级产生大量的二次电子，这些二次电子在电子倍增器中进一步放大后最终转化为电流。电子倍增器主要有两种类型：离散打拿级和连续打拿级（通道倍增器、微通道板和微球板）。

如图4所示，微通道板是在一薄片上钻出平行的圆柱体通道阵列，这些平行的圆柱体通道的半径范围为 $4 \sim 25 \mu\text{m}$ ，通道与板的表面有一个角度，通常为 $8^\circ$ 。每个通道的内壁上都涂有一种能发射二次电子的半导体材料。当给微通道板加上1 kV的电压时，就会在每个通道中产生一个均匀的电场（方向为轴向）。所以能使进入电场的离子加速后与壁碰撞能产生二次电子，并且在轴向电场的作用下二次电子被加速，这样二次级电子碰撞到壁上又会产生更多新的二次级电子。最终进入微通道板的离子在板的输出端产生很多的电子，从而形成放大的电流信号被检测到。

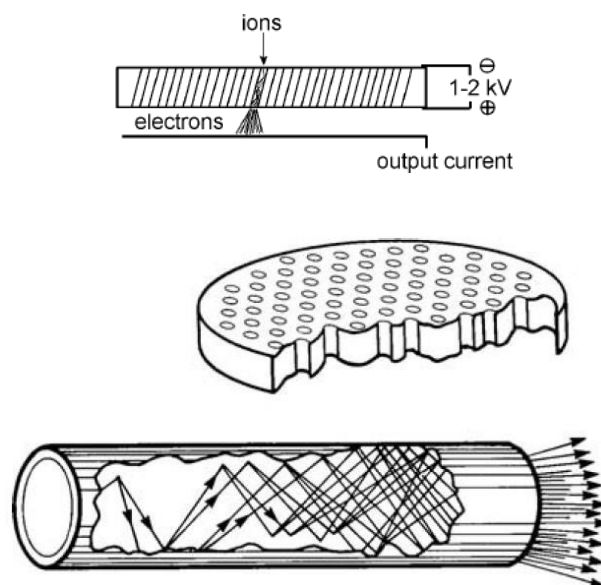


图4 微通道板的横截面和通道内的电子倍增示意图

## 第二节 电子轰击-飞行时间质谱仪

质谱仪中不同的离子源与不同的质量分析器搭配可以组合成不同类型的质谱仪器，如电子轰击-四极杆质谱仪、电子轰击-飞行时间质谱仪、电喷雾-四极杆

质谱仪、电喷雾-飞行时间质谱仪等等。在本节实验中，我们选择原理和构造相对简单的电子轰击-飞行时间质谱仪进行搭建实验。

## 1 电子轰击-飞行时间质谱仪的构造

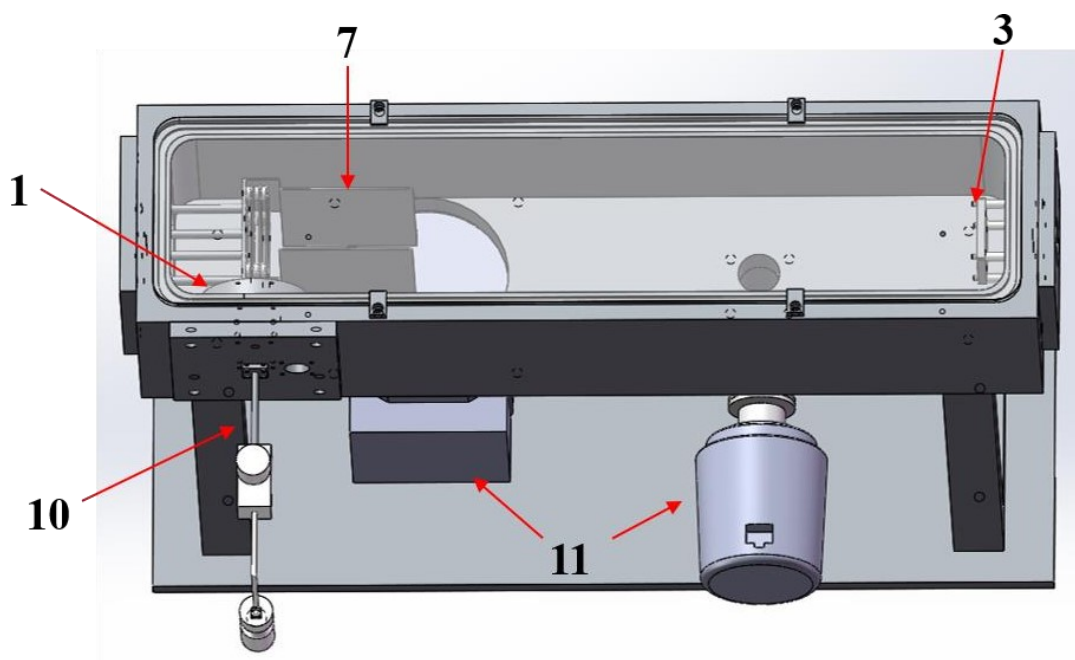


图5 电子轰击-飞行时间质谱仪三维示意图

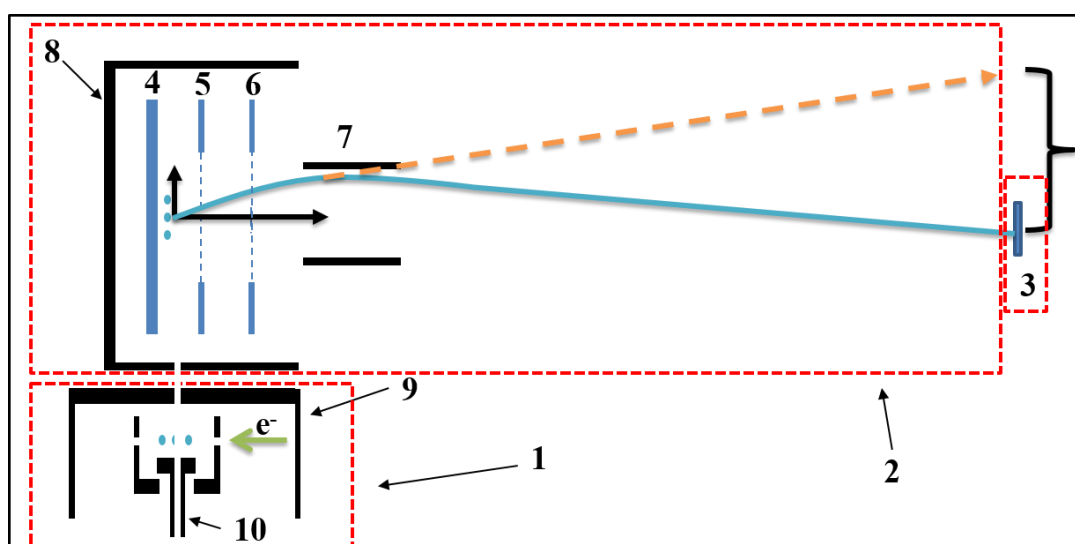


图6 电子轰击-飞行时间质谱仪构造示意图

图5和图6分别为电子轰击-飞行时间质谱仪三维示意图和构造示意图，其中，1为电子轰击离子源，2为飞行时间质量分析器，3为微通道板检测器，4为脉冲电压加速器的第一块电极，5为第二块电极，6为第三块电极，7为偏转电极，8为加

速器屏蔽罩，9为电子轰击离子源屏蔽罩，10为样品进样通道，11为真空泵。

电子轰击-飞行时间质谱的整个分析检测过程为：样品分子挥发经过进样通道进入电子轰击电离源中，样品分子在EI源中与高能电子作用电离形成离子，离子在排斥电场的作用下进入到飞行时间质量分析器中，经过加速电场的加速作用后，带相同电荷的离子获得的动能相同，质量越小的离子运动速度越快，而质量越大的离子运动速度越慢，速度越快的离子经过TOF的无场区到达检测器所需的时间越短，反之亦然，待测离子最终按照质荷比从小到大依次到达MCP检测器检测输出信号。

### 2 偏转电极

离子经过脉冲电场加速后，飞跃 TOF 无场区后需撞击到 MCP 检测器上才能最终输出质谱信号，而一般使用的 MCP 检测器的有效直径只有几厘米，因此，如图 6 所示，需要在竖直方向上将离子聚焦在 MCP 检测器的有效直径范围内。然而离子在EI离子源中经排斥电场作用下进入TOF 的加速电场区后往往都有一初始的竖直向上速度，此情况下，在竖直方向上待测离子很难聚焦到 MCP 检测器上（如图 6 橙色虚线）。因此，需在脉冲加速电场后面设计加上一组偏转电压，通过调节离子在竖直方向上的偏转量，从而将待测离子聚焦到 MCP 检测器上（如图 6 中的 7 和蓝绿色实线）。

### 3 双场加速

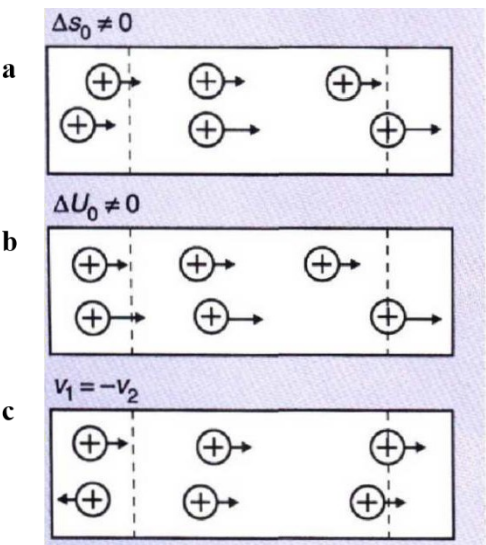


图 7 离子空间位置分散（a）和离子初始动能分散（b 和 c）

分辨率是质谱仪的重要性能之一，带相同电荷的离子通过脉冲电场加速后所



获得的能量是否一致是决定 TOF 分辨率的主要因素，而离子获得的加速能量能否一致主要取决于以下两个因素：a. 离子的空间位置分散；b. 离子的初始动能能量分散，如图 7 所示。

如图 7a 所示，两个具有相同初始动能、相同质量离子处在脉冲加速场的不同起始位置，左边的离子将通过一个更大的电势差，经过加速后获得比右边离子更大的动能，因此左边的离子比右边的离子到达检测器所需的时间更短。如图 7b 所示，两个处在脉冲加速场相同起始位置、具有相同质量但不同初始动能的离子，它们到达检测器的时间将不一致。如图 7c 所示，两个具有初始动能、质量相同但初始速度方向相反的离子，其中初始速度方向与加速电场方向相反的离子将会逆着加速电场方向运动、减速、停止、转向、并被加速到与最初离子运动相同的能量。这两个离子将具有相同的速度，因此它们到达检测器时将保持恒定的时间差。因此，离子在空间位置上的分散及初始动能的分散都会影响了 TOF 的分辨率。

通过提高加速电场的电压和引入反射模式的飞行时间质量分析器可以减小离子的空间位置上的分散和初始动能分散对 TOF 分辨率的影响。

本实验通过引入双场加速减小离子的空间位置上的分散和初始动能分散对 TOF 分辨率的影响。具体方法为：如图 6 所示，使用两级加速电极（4、5、6）可以改变脉冲电压加速器的第一加速极 4 和第三加速极 6 之间的电场，从而形成两级加速电场。加速电压的一部分施加在第二阶段。在脉冲加速开始时，初始速度高的离子比慢速离子移动得更远，因此在第一加速极 4 和第二加速极 5 之间的加速电压只有很小的一部分。第二阶段的电压对所有离子都是一样的。结果，速度快的离子从加速场获得的能量比速度慢的离子要少。因此，这种双场加速补偿了初始能量的分散。同理，对于空间位置处于更右边的离子，虽然它飞行到达检测器的距离更短，但在第一加速极 4 和第二加速极 5 之间的加速电压只有很小的一部分，结果，从加速场获得的速度要小。因此这种双场加速同样能了空间位置上的分散。

### 第三节 电子轰击-飞行时间质谱仪的调试及应用

#### 1 实验仪器与试剂

仪器：电子轰击-飞行时间质谱仪（自组装搭建），样品瓶。

试剂：乙醇、甲醇、乙酸乙酯、二氯甲烷、环己烷等

## 2. 实验步骤

- 1、检查连接线是否都已经正确连接，并开启电脑与电源控制箱；
- 2、打开隔膜泵，等待真空降至 10 mbar 以下；
- 3、开启分子泵；等到真空降至  $1.0 \times 10^{-5}$  mbar 以下；
- 4、开启 MCP 供电、脉冲供电、EI 供电；
- 5、打开 EXS800 采集软件，采集谱图数据，观察软件的谱图信号；
- 6、调节脉冲 1 高压，脉冲 2 高压，发射电流，电离能电压，电离室，推斥极，偏转电极的电压参数，直至软件稳定出现分辨较好的峰型；
- 7、拧松样品管上的螺母并取下，用注射器取 50  $\mu$ L 的样品（如乙醇），装入样品管中，重新装上后并拧紧螺母。
- 8、打开进样开关，挥发进入一些乙醇样品，观察谱图的变化；
- 9、装入未知样品，打开进样开关，挥发进入一些未知样，观测谱图的变化，根据谱图的信息推断未知样品为何种化合物。
- 10、结束，记录下调节的电压参数，依次关闭 MCP 供电、脉冲供电、EI 供电，然后关闭分子泵，等待分子泵的转速降至 0，然后关闭隔膜泵以及电脑与电源控制箱。

## 3、问题与讨论

1. 质谱能否用于定量分析，为什么？
2. 请计算离子获取的动能。
3. 仪器的分辨主要取决于哪些因素，如何提高分辨率。
4. 偏转电压与哪些参数相关，关系如何。
5. 请分析所获取谱图的每一个峰信息。
6. 如何提高仪器的灵敏度。
7. 质谱仪运行为什么需要在真空条件下，请计算飞行距离为1m的TOF质量分析器所需的真空度？
8. 对该门实验课的体会和建议。