

：清华大学出版社，1991

言：南京：南京大学出版社，1993

5 潘金贵，沈默君，陈兆乾．学习和使用 Turbo C 语

收稿日期：1997-12-08

董存智，男，副教授，主要从事分析化学方面的教学和研究工作。

Microcomputer-controlled flow injection analyzer. Dong Cunzhi, Zi Yanqin, Chen Liguo (Department of Chemistry, Huaibei Coal Teacher's College, Huaibei, 235000), Li Yao (Department of Physics, Huaibei Coal Teacher's College, Huaibei, 235000)

A flow injection analysis system was designed. The construction and software are described. The analyzer is controlled by a microcomputer through a special-purpose interface. The functions of the software include pump and valve control, data collection and processing, graphic display, and results printing and output. A library of Chinese characters is provided to display menus and other information in Chinese. The test results demonstrate that the performance of the instrument is fairly excellent.

三维四极离子阱的设计

朱建共 季 欧

(厦门大学科学仪器与精密机械系，厦门，361005)

摘 要 介绍了三维四极离子阱的工作原理、结构特点和离子检测方法。讨论了设计要点并给出了设计实例。

关键词 离子阱 质谱仪 质荷比 离子检测

三维四极离子阱作为四极滤质器的派生仪器^[1]，其工作原理虽与后者基本相同，但结构与检测方法却独具特点。一台早期的离子阱质量分析器连同 12 级电子倍增器，重量不超过 100g，分压强灵敏度高达 10^{-10} Pa，微量分析的相对灵敏度达 1:2500^[2]。由于仪器设计以及制造技术的进步，这种结构紧凑的仪器已由仅作为离子与分子物理研究工具及气相色谱仪的检测器发展成为离子阱式质谱-质谱联用仪（例如 Finnigan MAT 公司生产的 ITMS40 型离子阱质谱仪等），显示出广阔的应用前景^[3]。本文介绍离子阱质谱仪器的工作原理、结构特点、性能和设计要点，并给出具体设计实例。

一、工作原理与结构特点

三维四极离子阱的质量分析器由三个旋转对称的双曲面电极构成，见图 1。图中，A、B 分别为上、下端盖电极，C 为环电极。环电极

内侧距离为 $2r_0$ ，端盖之间的距离为 $2z_0$ 。

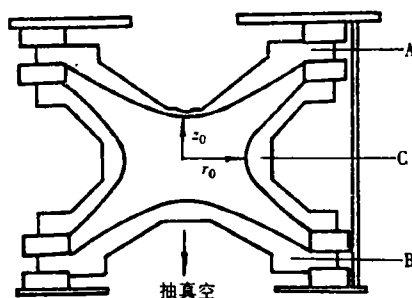


图 1 离子阱结构示意图

A. 上端盖电极 B. 下端盖电极 C. 环电极

当环电极加上高频电压 $V = U - V \cos \omega t$ 后，则阱内 ($x^2 + y^2 < r_0^2$, $-z_0 < z < z_0$)，任一点电位为：

$$V(x, y, z) = (U - V \cos \omega t) \cdot \frac{(x^2 + y^2 - 2z^2)/2r_0^2 + (U - V \cos \omega t)/2}{r_0} \quad (1)$$

r_0 与 z_0 的关系为：

$$r_0^2 = 2z_0^2$$

式中, V 为高频电压幅值; U 为直流分量; ω 为角频率 ($\omega = 2\pi f$)。

质荷比为 m/e 的离子在电场中的运动规律可用以下马绍方程表示:

$$d^2R/dj^2 + (a_R - 2q_R \cos 2j)R = 0 \quad (2)$$

式中, R 为空间坐标, 代表 r 或 z ;

$$j = \omega t / 2$$

$$a_z = -2a_r = -8eV/Mr_0^2\omega^2$$

$$q_z = -2q_r = -4eV/Mr_0^2\omega^2$$

马绍方程的通解为:

$$R(j) = A \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \cos(2n + \beta)j + B \sum_{n=-\infty}^{\infty} C_{2n} \sin(2n + \beta)j \quad (3)$$

式中, A 、 B 为积分常数, 由离子入射时的初始条件决定; C_{2n} 及 β 取决于 a 、 q 的具体数值。

在马绍方程解的稳定性图上可以划出若干个稳定区域。虽然有人对离子阱第二稳定区内的离子特性进行了研究, 并得出了一些有价值的结论。但由于受多种因素的限制, 在实际中很少应用。迄今为止应用最多的仍是如图 2 所示的第一稳定区, 图中同时给出 β 线 (包括 β_z 及 β_r)。

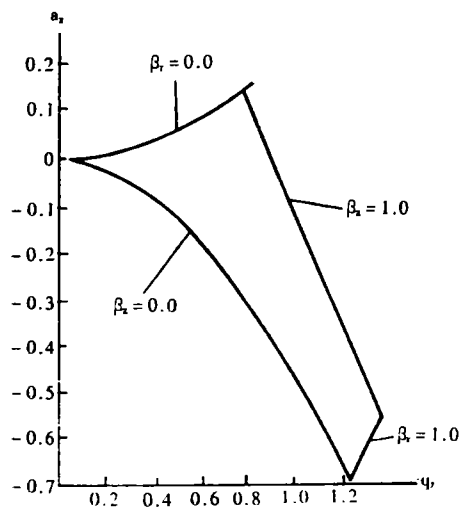


图 2 马绍方程的第一稳定区 (附 β 线)

二、离子检测方法

离子阱是离子源与分析器合而为一的复合体, 离子是外来电子束 (或光子束) 碰撞气体原子或分子, 使原子或分子电离而产生的。对离子的检测可以采用以下两种方法。

1. 质量选择性离子检测法

这种方法实际上是利用共振吸收技术^[4]。在离子阱的 A、B 端盖电极上加一辅助电场 $V_R \sin \omega_R t$, 在电场的扰动下, z 轴方向运动的马绍方程变为:

$$d^2z/dj^2 + [a_z - 2q_z \cos 2(j - j_0)]z = b \cos(Kj + t_0) \quad (4)$$

式中, $b = -4V_R/m\omega^2 z^2$

$$K = 2\omega_R/\omega_0$$

t_0 为相位参数

ω_0 为离子运动基频 ($\omega_0 = \beta\omega/2$)

扰动后离子运动的包络线可由下式给出:

$$Z_{env} = (\Delta\beta 2b/\omega_0) \sin(\Delta\beta/4 j) \quad (5)$$

显然, 离子的最大振幅为 $2b/\omega_0$, 在扰动期间接近谐振的离子将获得足够大的振幅而到达电极。假定 $z = z_0/2$ 时会损失一半离子, 半高分辨能力将相应于 $\Delta\beta_{1/2} = 4b/z_0\omega_0$, 假定 $z = 0$ 时某离子处于谐振状态, 其损耗特征时间为: $T_1 = 4\omega_0 z_0/b\omega$, 设 T_R 为谐振周期, 对于 $\beta_z = 0.6$ 及 $a_z = 0$ 的情况, 有一个分辨本领的简单公式:

$$M/\Delta M = 0.84 T_1/T_R \quad (6)$$

共振吸收技术很适合于研究离子与分子间的反应。用相敏检波器可以准确地测量出特定离子在两端盖电极上感应出来的某种确定频率的电压值。在 $\beta_z = 0.5$ 的谐振条件下, 最小可检测出四个离子。

但这种方法有一个缺点, 即不同离子在不同 a 、 q 值下同时被储存, 会相互产生干扰。另外, 长时间的储存, 有时离子与分子之间会发生反应而使谱线变得紊乱。

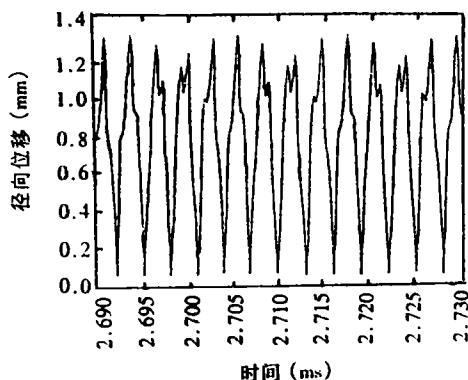
共振吸收技术的一个突出优点是, 可以通过降低 q 值来大大拓宽被检测离子的质量

(准确地说是质荷比 m/e) 范围。

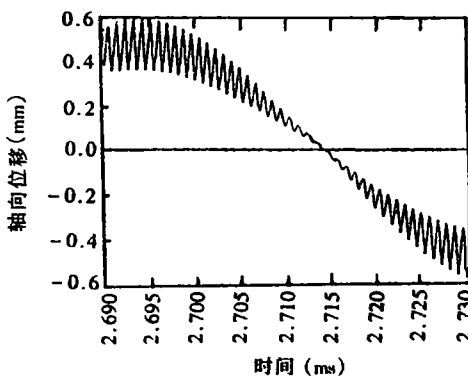
2. 质量选择性离子储存与引出法

它是在经过一个检测周期后检测某种特定的离子。一般可在引出极上施加一负脉冲电压，将阱中的离子从端盖电极的小孔中引出后打到检测器（如电子倍增器）上。据报导^[7]，离子在离子阱中的最长时间可达 2.7×10^5 s。

这种工作方式与滤质器相似，通过扫描 U （及 V ）使 U/V 保持不变， m/e 较小的离子在 r 方向（径向）不稳定，而 m/e 较大的离子在 z 方向（轴向）不稳定。稳定离子在 z 、 r 两个方向上轨迹的计算机模拟结果见图 3^[4]。



(a)



(b)

图3 稳定离子的计算机模拟结果

(a) r 方向（径向） (b) z 方向（轴向）

当高频电压中的直流分量 U 为 0 时，即 $a_z = 0$ ，从图 2 中可以看出，如 $q_z < 0.908$ ，理

论上所有离子均处于稳定状态。电压扫描时，各种不同 m/e 的离子依次通过 $a_z = 0$ 、 $q_z = 0.908$ 点，从而得出质谱图。不足之处是 m/e 的检测范围较小。

三、参数设计

我们通过对离子阱的综合考虑，提出一种小型离子阱的参数设计。选择 $r_0 = 1$ cm，可以构成一台结构紧凑的离子阱。由式 (1) 可得：

$$z_0 = 0.707 \text{cm}$$

取 $f = 0.8\text{MHz}, 0.9\text{MHz}, 1.0\text{MHz}, 1.1\text{MHz}$ ，分成四档，以改变 m/e 的检测范围。图 4 是小型离子阱质谱仪示意图，操作时序见图 5。

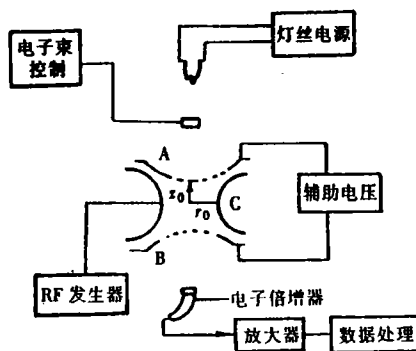


图4 小型离子阱质谱仪示意图

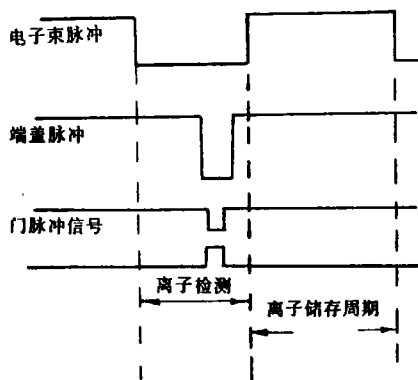


图5 操作时序图

利用灯丝发射的电子束使离子阱内的气体电离产生离子。电子束注入离子阱的方向，既可以是径向，也可以是轴向。工作时，先注入电

子束,时间约1ms左右,以减少离子分类过程中的本底信号。经过25~50ms的延迟后,在靠近电子倍增器的端盖电极B上施加一负脉冲,以引出需要检测的离子。由于对每种 m/e 的离子均作同等处理,并分别进行储存,因而避免了相互干扰。在储存时间内对离子形成速率可以进行积分处理,积分时间根据压强或离子形成速率加以选择。

检测时,向离子阱内通入He气(压强约为150~650Pa),使稳定的离子被束缚在小于 $0.2r_0$ 的三维空间内,从而改善检测灵敏度。

检测器选用喇叭状通道式电子倍增器,增益可达 $10^5 \sim 10^8$,响应时间为 $10^{-8} \sim 10^{-9}s$ 。

上、下端盖电极采用不锈钢网状结构,这样既不影响空间电位分布,又有较大的离子流通率。

离子阱操作采用共振引出方式,即在其它条件不变的情况下,在端盖电极间加 $V_R \cos 2\pi f_s t$ 的辅助电压, V_R 取6~10V。环电极上加 $V \cos 2\pi f t$ (即 $U=0$), $V=50 \sim 5000V$ 。

f_s 与 f 及 β_z 的关系如下:

$$f_s = (f/2)\beta_z \quad \beta_z = (a_z + q_z^2/2)^{1/2} \quad (7)$$

$$q_z < 0.5 \text{ 时: } \beta_z f/2 = \beta_z f$$

$$q_z > 0.5 \text{ 时: } \beta_z f/2 > 1.05\beta_z f$$

由于 $U=0$,即 $a_z=0$,故 $\beta_z=0.707q_z$

为了提高离子阱检测离子 m/e 的范围,可采用如下方法:

- (1)提高射频电压值。
- (2)减小 r_0 值。
- (3)减小 f 值($f=\omega/2\pi$)。
- (4)减小 q 值。

其中提高射频电压及减小 r_0 都会受到外部条件的制约。减小 f 值是一条有效的途径。与四极滤质器不同的是,离子在离子阱中的振荡周期数不会受分析器长度的限制,故离子阱中的工作频率可以大大低于四极滤质器中所用的频率,一般最低可降至1MHz以下。由于电源功率与 f^4 成正比,而 m/e 与 f^2 成反比,故降低 f 可一举两得。但 f 的进一步降低会导致数

学上的稳定解严重偏离实际情况。

在共振引出方式下,可通过降低 q 值来拓宽 m/e 的检测范围。实际上是在较低的 q 值下,通过加在端盖电极间的扰动电压使原先稳定的离子变成不稳定。例如,选择 $q_z=0.036$ ($f=1.1\text{MHz}$, $V=500V$),可得到 m/e 超过1000的结果^[5]。据报道^[6],原先最大只能检测 $m/e=650\text{Da}$ 的离子阱,通过降低 q 值,能检测到 m/e 超过70000的离子。

现选择 $f=0.8\text{MHz}$, $q_z=0.2$,由计算可得 $f_s=56.58\text{MHz}$, m/e 与 V 的关系如下:

$$m/e = 0.76349V \quad (8)$$

在同样的条件下,若采用质量选择性储存及引出方式($a_z=0$, $q_z=0.908$),则:

$$m/e = 0.16817V \quad (9)$$

可见,同样的射频电压,通过减小 q 值可以拓宽 m/e 的范围。需要指出的是, q_z 是由 f_s 及 f 共同决定的, f_s 的介入可使原先稳定的大质量离子变得不稳定。

如选择 $f_s=10.18\text{kHz}$,即 $q_z=0.036$,则:

$$m/e = 4.24162V \quad (10)$$

如上述条件不变,而将 r_0 降至0.5cm,则:

$$m/e = 16.9665V$$

由计算可知,当射频电压为5000V时,检测出的 m/e 可达85000。

四、结 语

三维四极离子阱是一种动态质谱仪器,无需像静态质谱仪器那样采用磁铁,因而具有结构小巧、重量轻、能在极低压强下长时间储存离子等优点。与四极滤质器及单极质谱计等同类动态质谱仪器相比,则无需采用直线型电极,因而减小了体积。在离子储存及检测方式上,离子阱也独具特点。离子阱不仅可作为单独使用的质谱仪,还可用作质量分析器,构成质谱-质谱联用仪,也可以可作为飞行时间质谱计的离子源,利用其储存离子的功能,改善飞行时间质谱计的分辨本领和灵敏度,提高仪器的工作效率。

参考文献

- 1 Dawson P H. Quadrupole Mass Spectrometry and Its Application. Amsterdam: Elsevier, 1976
- 2 Dawson P H. Rev Sci Instru, 1969, 40: 1444 - 1450
- 3 朱良漪主编. 分析仪器手册. 北京: 化学工业出版社, 1997: 746
- 4 Roland L. Int J of Mass Spectrometry and Ion Pro, 1993, 125: 171 - 183
- 5 Randall K. Int J of Mass Spectrometry and Ion Pro. 1993, 123: 85 - 96
- 6 Cooks R G. C&EN, 1991, 83: 27 - 28
- 7 Sugiyama K. Yoda J. Appl Physics B, 1990, 51: 146 - 149

收稿日期: 1998-05-06

朱建共, 男, 工程师, 主要从事电子、离子光学式分析仪器的教学与科研工作。

季欧, 男, 教授, 多年从事电子、离子光学式分析仪器的教学与科研工作。

Design of a three-dimensional quadrupole ion trap. Zhu Jiangong, Ji Ou (Department of Scientific Instruments and Precision Mechanics, Xiamen University, Xiamen, 361005)

The working principle, structure characteristics and ion detection methods of a three-dimensional quadrupole ion trap are described. Keypoints of design are discussed and practical parameters of the instrument are given.

分析应用

多维气相色谱法在甲基叔丁基醚 裂解产物分析中的应用

陈建华* 纪玉玲 陈文峰 火贤磊

(上海汽巴高桥化学有限公司, 上海, 200137)

摘要 介绍了采用多维气相色谱法分析甲基叔丁基醚(MTBE)裂解产物中醇、醚、烯烃等组分的方法。根据存在于 MTBE 中的典型组分确立了最佳测试条件。按照待测组分, 选择三根选择性不同的毛细管柱(DB Wax 柱、DH150 柱、Al₂O₃/Na₂SO₄ 柱)进行分离。讨论了方法的关键问题——阀的准确切换。对切换程序作了详细说明。本方法同样适用于甲醇和异丁烯最终产品的分析。本系统一次进样后, 无需致冷剂, 即可得到三维色谱信息。本方法适用于 MTBE 裂解过程控制。

关键词 甲基叔丁基醚 多维气相色谱 裂解气

一、前言

工业用异丁烯由甲基叔丁基醚(MTBE)裂解得到, 同时生成的还有甲醇。为了裂解反应

顺利进行, 必须对原料 MTBE 的纯度及杂质加以控制; 同时还需要对裂解反应的各个步骤进行监测, 掌握反应进行程度, 以便及时调整工艺条件。检测 MTBE 的杂质的标准方法为 AST-MD5441-93。但这个方法对低碳烃分离不佳,

* 现在上海汉高油脂化学品有限公司工作