

復旦大學

本科毕业论文



论文题目：质谱的应用-四极杆质谱仪应用研究

院 系：物理系

专 业：物理

姓 名：唐漪波 学 号：10300190061

指导教师：乐永康 职 称：教授

单 位：复旦大学物理系

日 期：2015 年 6 月 12 日

摘要: 四级杆质谱仪是质谱仪的重要发展方向,掌握四极杆质谱仪的性质与使用方法对于质谱实验有着重要帮助。本文总结分析了四极杆质谱仪的工作原理,通过马绍方程研究了四极杆质谱仪的性能影响参数;对空气,乙醇等物质进行质谱实验,分析了物质组成成分并计算了四级杆质谱仪分辨率等参数。

关键词: 四极杆质谱仪, 马绍方程, 分辨率, 质谱

Abstract: Quadrupole mass spectrometer(QMS) is one of an important development direction of the mass spectrometer. To learn the use and property of it has an important help for mass spectrometry experiments.

This thesis summarizes the way how QMS work and studied the performance impact through Mathieu equation. Besides, the mass spectrum of air, alcohol and other substances is also studied, with which the composition of matter is analyzed and some parameters , resolution for instance, are calculated.

Key words: quadrupole mass spectrometer(QMS), Mathieu equation, resolution, mass spectrum

目录

第一章：绪论

1.1 质谱仪的研究现状.....5

1.2 四级杆质谱仪的研究现状.....6

1.3 本论文主要内容及结构安排.....6

第二章：实验设备及相关理论

2.1 四级杆质谱仪结构

2.1.1 真空系统结构及性能参数.....7

2.1.2 四级杆质谱仪结构及性能参数.....7

2.1.3 真空规性能参数.....8

2.2 离子在四级杆中运动相关理论.....8

2.3 四级杆质谱仪分辨率的相关理论.....12

第三章：四级杆质谱仪实验内容

3.1 实验设备的安装.....14

3.2 高真空系统的获取与除杂.....14

3.3 残余空气质谱的扫描.....15

3.4 乙醇与氙气质谱的分析.....15

第四章：实验数据分析

4.1 质谱的定标.....15

4.2 残余空气质谱.....16

4.3 氙气与乙醇蒸汽质谱分析.....19

4.4 实验中其他现象的分析.....20

第五章：总结.....21

参考文献

第一章：绪论

1.1 质谱仪研究现状

质谱仪是一类根据带电粒子在电磁场中能够偏转的原理，按物质原子、分子或分子碎片的质量差异进行分离并检测其强度来作定量分析的一类仪器。

第一台质谱仪是英国科学家 FrancisWilliamAston 于 1919 年制成的。Aston 用这台装置发现了多种同位素，研究了 53 个非放射性元素，发现了天然存在的 287 中核素中的 212 中，并第一次证明了原子质量亏损。为此他获得了 1922 年诺贝尔化学奖。到 20 世纪 20 年代，质谱逐渐成为一种分析手段，被化学家采用；从 40 年代开始，质谱广泛用于有机物质分析。

自质谱仪问世以来，因其能够灵敏的提供被分析样品的大量组成信息和结构信息而得到广泛应用，在生命科学，环境资源，新型材料，质量检测，食品安全，公共安全以及航天和军事技术等诸多领域发挥着越来越重要的作用。

质谱仪以离子源、质量分析器和离子检测器为核心。离子源是使试样分子在高真空条件下离子化的装置。电离后的分子因接受了过多的能量会进一步碎裂成较小质量的多种碎片离子和中性粒子。它们在加速电场作用下获取具有相同能量的平均动能而进入质量分析器。质量分析器是将同时进入其中的不同质量的离子，按质荷比 m/e 大小分离的装置。分离后的离子依次进入离子检测器，采集放大离子信号，经计算机处理，绘制成质谱图。离子源、质量分析器和离子检测器都各有多种类型。

质谱仪按应用范围可以分为同位素质谱仪，有机质谱仪，无机质谱仪；按分辨本领分为高分辨、中分辨和低分辨质谱仪；按工作原理分为静态仪器和动态仪器，从质谱仪所用的质量分析器的不同，把质谱仪分为双聚焦质谱仪，四极杆质谱仪，飞行时间质谱仪，离子阱质谱仪，傅立叶变换质谱仪等等。不同分类下的质谱仪并不一定互相独立，根据使用条件不同，检测色谱不同，也有可能交叉领域。¹

在各类质谱仪中，以有机质谱仪种类最多，应用范围最广。有机质谱仪又分为气相色谱-质谱联用仪（GC-MS）、液相色谱-质谱联用仪（LC-MS）、基质辅助激光解吸飞行时间质谱仪（MALDI-TOFMS），傅里叶变换质谱仪（FT-MS）等等。采用四级杆作为质量分析器的质谱仪多为有机质谱仪。

1.2 四级杆质谱仪的研究现状

四级杆质谱仪的质量分析器由四根杆状电极组成，两对电极之间施加交变射频场，在一定频率的射频电压与直流电压作用下，只允许一定质荷比的离子通过四极分析器而到达接收器。这种分析器又称四极杆滤质器。

理想的四极的几何形状由无限长四个双曲线电极与位于电极之间并沿 z 轴的中心线相交的两个垂直零电位面形成。但是鉴于双曲面电极的生产工艺和生产成本过高，并未能成为四极分析器的主流选择。早在 1954 年，Dayton et al 在研究磁四极的时候，讨论了由圆柱体电极替换双曲电极的可能性。该方法被 Paul Reinhard 和 Von Zahn 用于静电四极的设计中。不久之后，Brubaker 建立了四极滤质器的详细理论，并由 Dawson 给出了一本示范教材，详细的陈述了该装置的优缺点。在随后的 80 年代，R.E. March 等众多科学家完成了从一维到三维四极阱的理论拓展，为四级杆质谱仪的理论发展提供了重要帮助。

基于四级杆质谱仪也诞生了多种新型质谱检测工具，其中比较常见的有三重四级杆质谱仪、离子阱等。三重四级杆质谱仪采用了串联质谱（tandem mass spectrometer, MS/MS, MSⁿ）的思想，用一级质谱选出要研究的离子，使其进入碰撞区与惰性气体碰撞，经过碰撞诱导解离，产生的产物由二级质谱进行分析，这种质谱仪可以对化合物的某种离子进行选择，然后再做碰撞诱导解离（CID）并对碎片离子进行表征，从而鉴定有机物结构，在诸多领域有着重要应用。离子阱则是利用四级杆的 R-Only 模式囚禁离子，利用四级杆后端的狭缝选择性激发离子，这种质谱分析仪能够方便的进行级联质谱测量，承受较高压力，价格低廉体积小，有着不错的开发潜力。

此外，小型化也一直是四级杆质谱仪的发展方向。英国利物浦大学 Syms 等人利用微电子机械系统（MicroElectroMechanical System, MEMS）技术成功地将四级杆质谱仪小型化，工作气压高达 $2 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ；Ferran 和 Boumsellek 利用玻璃与金属封接新工艺，制成了四级杆微阵列质谱仪；而最为出名的则是普度大学 R Graham Cooks 教授领导的研究组在离子阱的微型化方面的额工作，他们研制出的小型圆柱形离子阱比常规尺寸小了一个数量级。^[1]

1.3 本论文主要内容及结构安排

从上面可以看出，质谱仪有着非常广泛的应用，而四级杆质谱仪在质谱仪中地位非常重要，了解四级杆质谱仪的基本原理及使用方法对于本科物理教学非常重要。本文通过搭建四极杆质谱实验系统以及对残余空气等材料的质谱进行分析，熟悉了四极杆质谱仪以及配套真空系统的使用方法，并对四极杆质谱分辨率等问题进行了初步讨论。

第二章：实验设备及相关理论

2.1 四级杆质谱仪结构

2.1.1 真空系统结构及性能参数

本实验所使用的高真空系统核心部分由三个部分组成，前级机械泵，FF-160/620C 型分子泵及配套的 TCDP-II 型分子泵驱动控制器，球型真空腔体。

FF-160/620C 型分子泵主要性能参数：

抽气速率 (1/s)：600

极限压强 (DN160LF)： 6×10^{-7}

额定转速：36000

启动时间：< 6 min

冷却水温：≤ 25℃

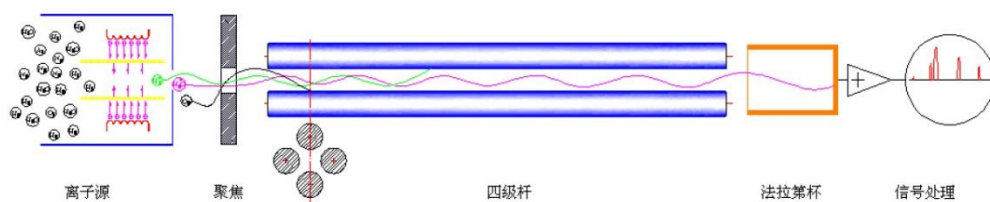
2.1.2 四级杆质谱仪结构及性能参数

本实验使用四级杆质谱仪为 VAccuRay 系列四极质谱残余气体分析仪，及配套使用的 VAccuRay 软件。

分析仪主要包括三个部分，离子源与四极杆组成的探头，控制电路组成的电控单元，电源转换模块。



其中核心部分探头由离子源，四极杆过滤器，离子收集器等组成，通过法兰盘，无氧铜 O 型圈与待测真空系统密封连接。离子源是一套电子加速并离化待分析气体分子或原子的电子枪结构。从灯丝发出的自由电子被加速到大于 70eV 的能量，运动轨迹中碰撞待测空间中的气体分子并使之离化成带电离子，离子在电场作用下垂直进入四极杆过滤系统，作用于四极杆上的交流 RF 信号与直流 DC 信号遵循 Mathieu 方程的约束，同时根据进入四极杆区域的离子荷质比对离子进行选择过滤。置于四极杆尾部的法拉第杯收集经过滤的离子，离子流经放大后由计算机处理。扫描马修方程的约束条件，计算机可以获得扫描范围内待测气体的荷质比图谱。



2.1.3 真空规性能参数及使用注意事项

本实验使用的真空规为 ZDF-5227 型复合真空计，其测量范围为 $1 \times 10^{-5} - 1 \times 10^5$ Pa，零点漂移范围为 $\pm 5\%$ 。

注意：当复合真空计电离单元有示数时，不能关停机械泵，防止突然涌入的空气对探头造成损坏。正确的操作是关停前电离单元调为手动，使之无示数，再关停机械泵。

2.2 离子在四极杆中运动相关理论

在质谱的相关研究中，尤其是采用射频四极场的质谱仪模型研究中，马绍（Mathieu）方程经常被用于描述带电粒子在射频四极场中的运动方程及稳定区域。

一般的四级杆基本结构如图 1 所示：

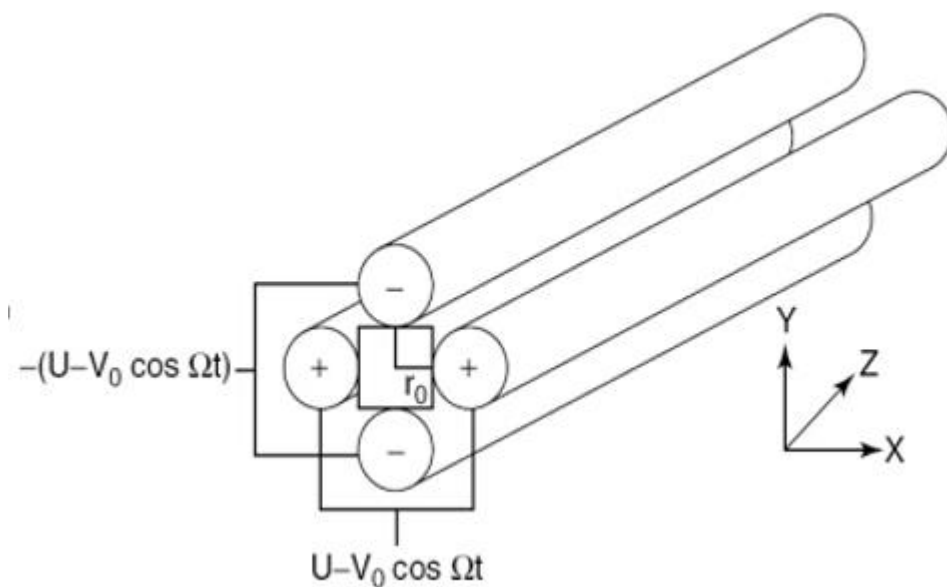


图 1：四级杆结构简图

图 1 中， U 为加在一组相对电极上的直流电压， V_0 为加在一组相对电极上的射频电压峰值， ω 为外加射频场角频率， r_0 为场半径。将场中心选为零电势点的话，在四个四级杆的 x 和 y 方向分别施加 $U + V_0 \cos \omega t$ 和 $U - V_0 \cos \omega t$ 的高频电压，四个电极之间任意位置上的

电势可以写作：

$$\Phi = A(t) \operatorname{Re}(x + yi)^2 = (U + V_0 \cos \omega t) \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad (1)$$

当质量为 m ，电荷为 e 的离子从 Z 方向进入四级杆质谱仪，运动方程为：

$$mx'' + (2e/r_0^2)(U + V_0 \cos \omega t)x = 0 \quad (2)$$

$$my'' - (2e/r_0^2)(U + V_0 \cos \omega t)y = 0 \quad (3)$$

而马绍方程的标准形式为：

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + (a_u - 2q_u \cos 2\xi)u = 0 \quad (4)$$

令 $\xi = \frac{\omega t}{2}$ ， $a = \frac{8eU}{m\omega^2 r_0^2}$ ， $q = \frac{4eV_0}{m\omega^2 r_0^2}$ ，可将 (2) (3) 方程转换成标准 Mathieu 方程形

式：

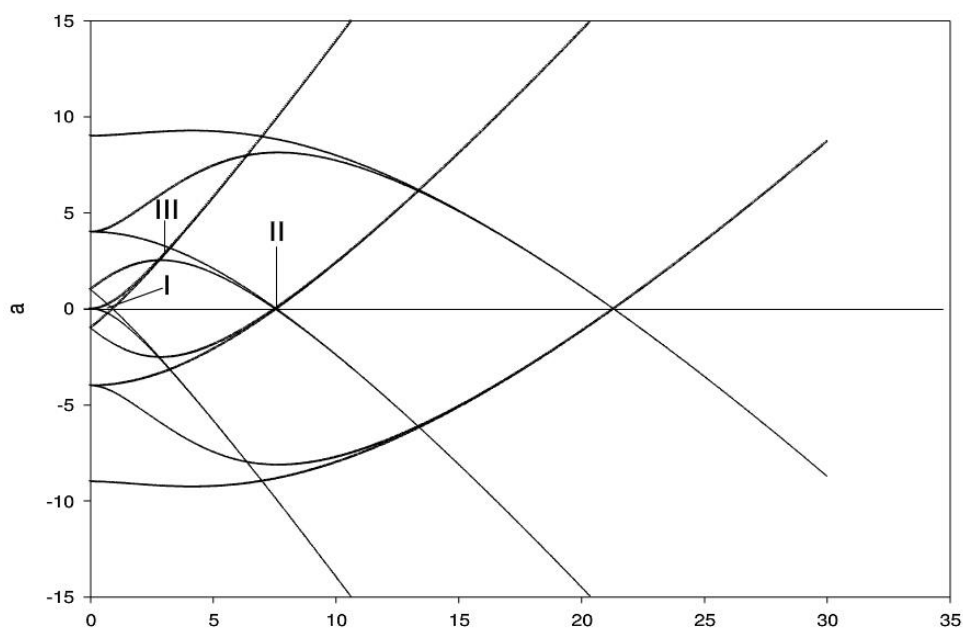
$$\frac{\partial^2 x}{\partial \xi^2} + (a + 2q \cos 2\xi)x = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial \xi^2} - (a + 2q \cos 2\xi)y = 0 \quad (6)$$

从数学上求解 mathieu 方程的解，不难得知解分为稳定解和不稳定解两种形式，在 x - y 平面上离子因其质量的不同而呈现出包含增长的指数因子的发散或者在径向范围做有限振动的运动形式。

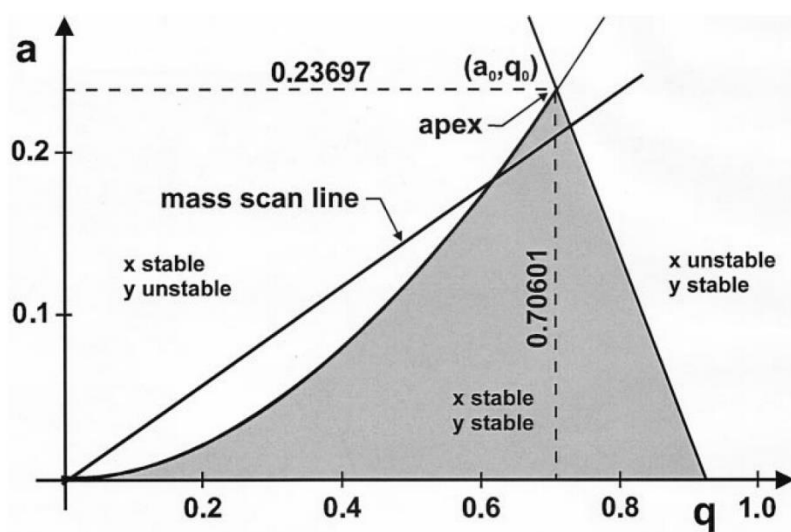
而离子需要在 x 和 y 方向都稳定才能通过四级杆，所以稳定区才是四级杆质谱仪选择需求离子的工作区域，所以我们重点讨论稳定区情况。^{III}

如图 2 所示：

图 2: 稳定区示意图^{IV}

I, II, III 分别为第一、二、三稳定区, 由稳定区概念可知, 第一稳定区为第一 x 稳定区与第一 y 稳定区交集, 第二稳定区为第二 x 稳定区与第二 y 稳定区交集, 第三稳定区为第一 x 稳定区与第二 y 稳定区交集, 以此类推。稳定区关于 a 轴对称。

又由于由 mathieu 方程解的推导可知, 当 a, q 过大时, 这样的稳定区中离子运动的振幅比初始位移大太多, 一般来说这样大的振幅不适用于实际装置, 所以我们重点讨论第一稳定区, 如图 3 所示:

图 3: 近原点放大后的第一稳定区^V

其中顶点坐标 $(a_0, q_0) = (0.23699, 0.70600)$, 该点又称四极杆的工作点。 a 的范围为 0-

0.23699, q 的范围为 0-0.908。阴影区域为第一稳定区, 该区域由等 β 线与坐标轴围成。

(等 β 线由方程解给出, 该线上所有点对应的离子运动具有相同的周期。)

对于那些 a 和 q 值合适, 或者说 U, V 合适的情况下, 相应的质量为 m 的离子有稳定的轨迹, 它们围绕在 Z 轴以有限幅度振荡并最终从末端离开四极杆区域。而质量过大或者过小的离子则在振动期间逐渐远离 Z 轴最终撞击电极被除去, 如图 4 所示。

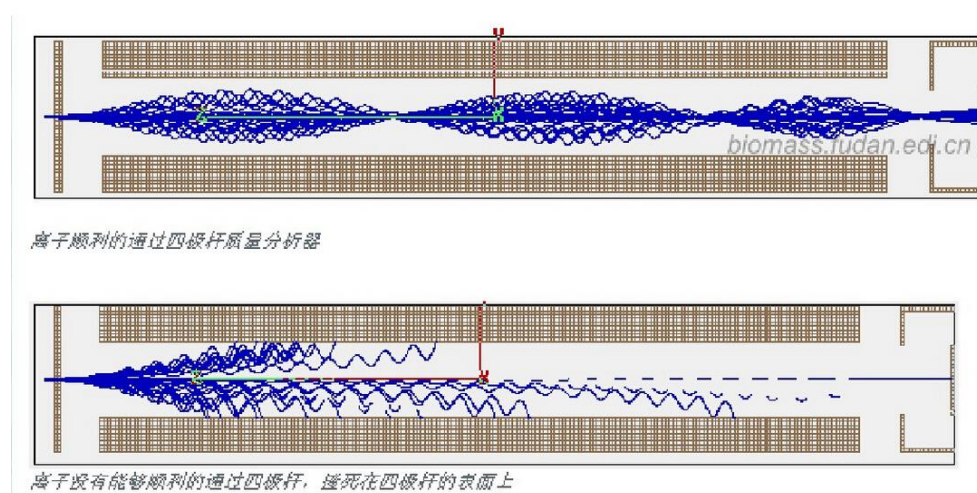


图 4, : 四级杆中离子运动简图

因为由公式可知, $\frac{a}{q} = \frac{2U}{V}$, 对于固定的 U, V , 在稳定图上可以得到斜率为 a/q 的直

线, 这种直线叫做质量扫描线 (mass scan line)。对于确定的 U, V 值, 不同荷质比的离子在改线上依次排布, e/m 大的离子对应的 a, q 值大, 离原点远。改变 U, V 值并保持质量扫描线斜率不变, 则每种离子可以依次进入稳定区域, 通过仪器。由图 3 易知, 在

$0 \leq \frac{a}{q} \leq \frac{0.23699}{0.70600} = 0.33568$ 的范围内改变 a/q 可以得到不同的质量扫描线。

在靠近顶点 (a_0, q_0) 的稳定区域内, 离子的运动轨迹如图 5 所示:

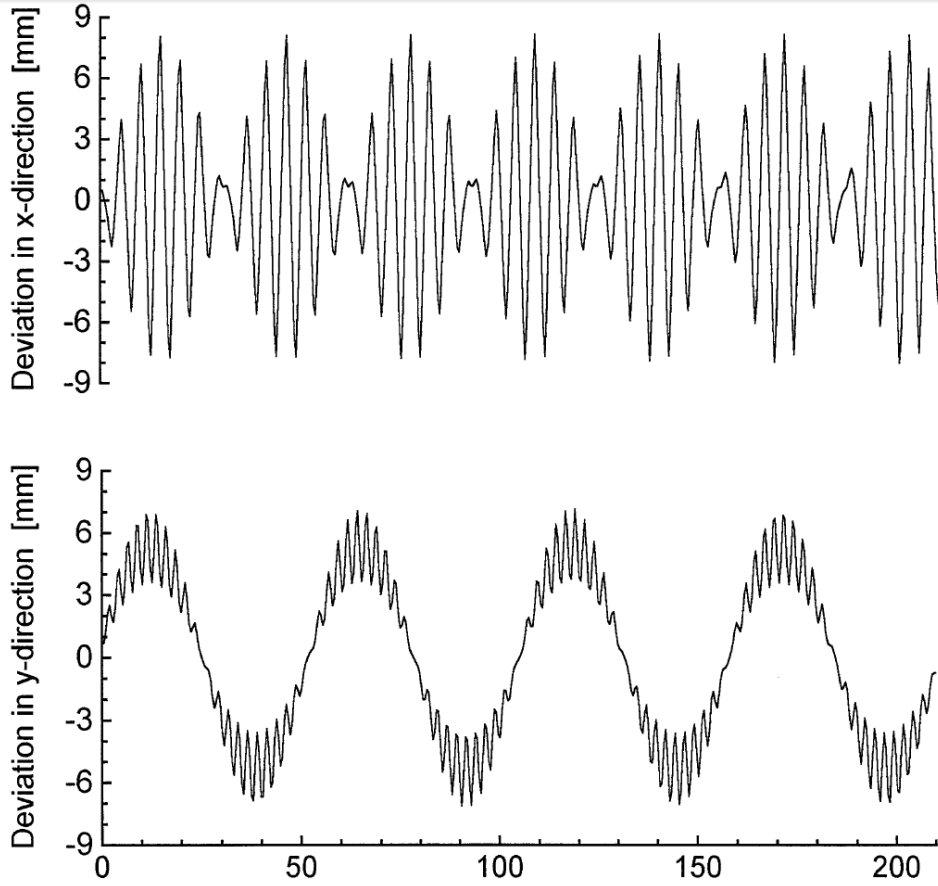


图 5: 模拟的离子三维运动轨迹在 x 轴与 y 轴上的投影

2.3 四级杆质谱仪分辨率的相关理论

质谱分辨率是指分开两个峰的能力, 刚刚分开时两峰之间的质量距离是 Δm , 分辨率 $R = M/\Delta m$, M 可理解为两个刚刚分开的峰的平均质量。由于实际工作中很难找到恰好在 50%峰谷分开的峰, 常简化用单峰法表示, 即测定一个峰半峰高处的全峰宽 FWHM, FWHM 近似等于 Δm 。

对于四级杆质谱仪, 定义其分辨率为 $R = M/\Delta m$ 。

理想情况下, 分辨率 R 应该正比于离子在四极杆区域内经历的射频周期数 n 的平方,^[1]也即是说

$$\begin{aligned} R &\propto n^2 \\ &\propto m f^2 L^2 / U_z \end{aligned}$$

所以有:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = C \frac{f^2 L^2 m}{U_z} \quad (7)$$

其中 Δm 为半峰高宽, C 为常数, f 为射频电压的频率, L 为极杆长度, U_z 为出离子源时

的加速电压。

又因为 $U = \frac{mr_0^2}{8e} a_x \omega^2$, $\omega^2 = \frac{4eV_0}{mr_0^2} \frac{1}{q_x}$, 考虑四极杆分析仪的传输率为:

$$m = C \frac{2e}{\pi^2 a_x} \frac{U}{f^2 r^2} \quad (8)$$

r 为极杆半径, 将公式 (8) 带入公式 (7), 有:

$$R = \frac{m}{\Delta m} = C \frac{U_z L^2}{V r^2} \quad (9)$$

在扫描参数不变时, 四级杆分析仪在全质量范围上分辨率不变, 极杆半径越小, 长度越大, 分辨率越高。

除此之外, 四极杆的分辨率也有其他表达形式。如图 6 所示, 设扫描线与第一稳定区交点分别为 q_1 , q_2 。分辨率可表示为

$$R = \frac{q_0}{q_2 - q_1} \quad (10)$$

质量分辨能力取决于扫描线与稳定区交点位置, 而扫描线取决于工作电压。

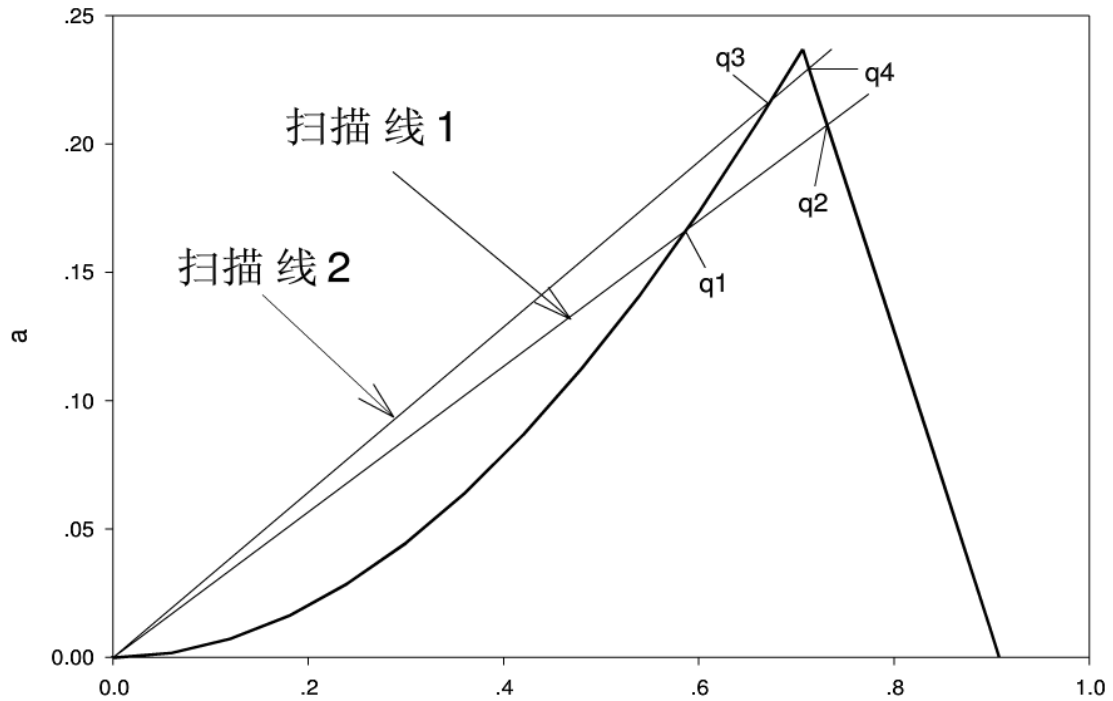


图 6: 分辨率与第一稳定区关系

理论上来说, 当 $\frac{U}{V} = \frac{1}{2} \times \frac{a}{q} = 0.168$ 时分辨率无穷大, 此时没有任何离子能够通过四级杆

质谱仪。因为 $\frac{U}{V}$ 越大, 质谱仪分辨率越高, 而离子透过率越低 (即灵敏度越低)。实际工作中为了提高分辨率采用的做法一般是按所需的分辨本领与被分析质量的范围把电压比调节到略低于 0.168 的数值。

除此之外, 单峰法也常用于质谱仪分辨率的衡量中。选定一单峰, 测其峰高 5% (或 10%) 处的峰宽 $W_{0.05}$, 利用公式 CH_3CH_2O , 也可计算。^{vii}

第三章：四级杆质谱仪实验内容

3.1 实验设备的安装

1. 安装分子泵水冷管路, 打开水冷阀门开关, 观察水流指示器, 水流正常, 说明管路工作正常, 关闭水冷阀门。安装 ZDF-5227 型复合真空计与 VaccuRay 四极质谱残余气体分析仪, 用数据线将分析仪与安装相应软件的电脑相连接。

2. 对真空计进行校准: 打开真空规, 使探测器暴露在空气环境中, 读取真空规示数, 发现读书刚好显示为 $1.0E5$, 说明真空计不需要校准。

3.2 高真空系统的获取与除杂

1. 打开冷却水开关, 打开机械泵, 开始初步抽真空;

2. 机械泵运行 10 分钟之后, 待 ZDF-5227 复合真空计电阻规读数降至 10^0 pa 量级并稳定, 开启分子泵;

3. 开启分子泵后, 分子泵控制器转速从 0 增长至 36000 转稳定工作, 此过程用时 5-6min。

4. 在分子泵稳定工作之后, 开始观测并记录真空计电离规示数变化情况, 直至电离规示数 15 分钟之内不发生变化, 此时可认为抽真空完成;

5. 打开四级杆质谱仪工作软件 VaccuRay, 开启四极杆质谱仪预热 30 分钟 (此步骤可与 4 同时进行)。开启 Degas (除气) 功能, 设定时间 3min;

6. 待除气完毕, 电离规示数稳定后, 观测并记录真空计电离规示数 $6.8E-5$ Pa;

7. 为了进一步提高真空度, 出去真空腔体内气体杂质, 用加热带对真空腔体进行加热 1h。

8. 加热过程中, 由于温度升高腔内压强有明显提高。待加热完成, 取下加热带, 让真空腔

体冷却至室温；

9.待电离规示数稳定后，观测并记录真空计电离规示数，发现真空度 $4.7\text{E-}5\text{Pa}$ ，相比之前有明显提高。

3.3 残余空气质谱的扫描

- 1.打开四级杆质谱仪，打开 VaccuRay-QMS 软件进行初步扫描。设置发射电流为 0.4mA ，电子能量为 55eV ，聚焦电位 15V ，四极杆频率 2.78MHz ，直流分量 U /交流分量 $V=0.1679$ ，RF 分量微调 18V 。scan mass 为 80，设定扫描模式为 auto scale。
- 2.打开灯丝开关，开始扫描，待谱线稳定后记录并保存扫描数据。重复多次实验。
- 3.保持该 RF 分量值 18V ，关闭灯丝，待电离规示数稳定后开启扫描，记录不开启灯丝情况下的质谱，可作为背景噪声分析。
- 4.采用控制变量法依次改变系统真空度，RF 分量值，发射电流等参数，对残余气体进行扫描得到不同条件下的质谱图并记录。

3.4 乙醇与氩气质谱的分析

使用 Ar 气与乙醇蒸汽为实验材料，进行质谱扫描。

第四章：实验数据分析

4.1 质谱的定标

使用四极杆质谱仪进行质谱实验时，首先要对质谱仪获得图谱进行定标，以保证质量数测定的准确性。进行定标时，一般选取确定存在的，质量数已知且分辨率良好的峰为目标。以残余空气质谱定标为例：

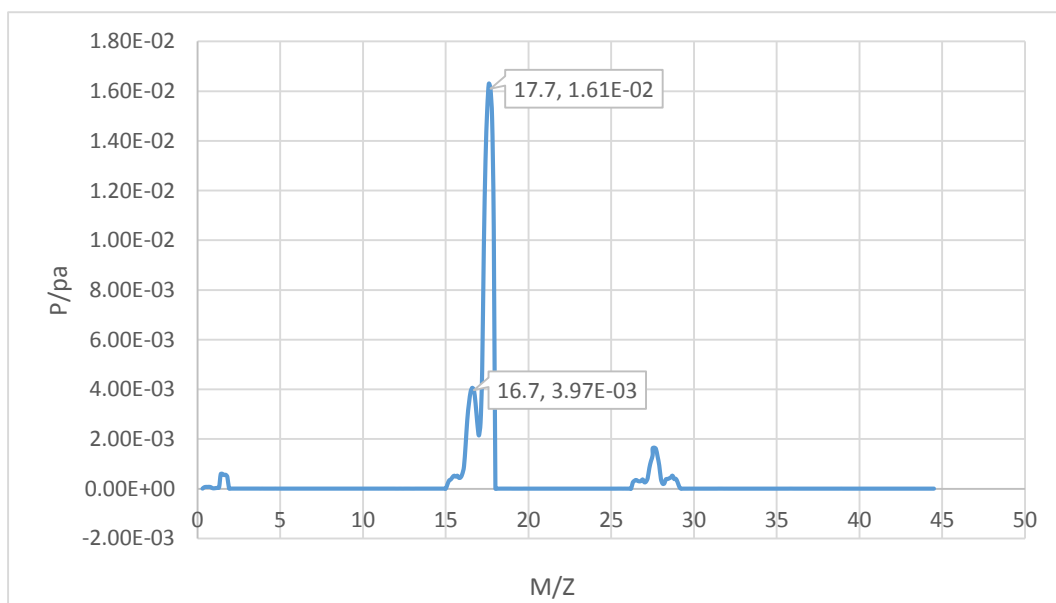


图 7：高真空情况下残余空气质谱图

由于空气质谱中，最易分辨的峰为 H_2O ($M/Z=18$) 与水电离出的 OH 离子 ($M/Z=17$) 的峰，在图中对应的峰的 M/Z 值分别为 16.7, 17.7。由 $\frac{(18-17.7)+(17-16.7)}{2}=0.3$ 易知，所得质谱所有质量数应做+0.3 的修正。在试验中发现，不同时期所得质谱的定标修正会有细微差异，所以在之后的所有质谱数据处理时均需进行定标修正，在此不再赘述。

4.2 残余空气质谱

分析残余空气质谱图中各个峰所对应的离子，如图 8 所示，在高真空条件下 ($9.44E-05Pa$)，有

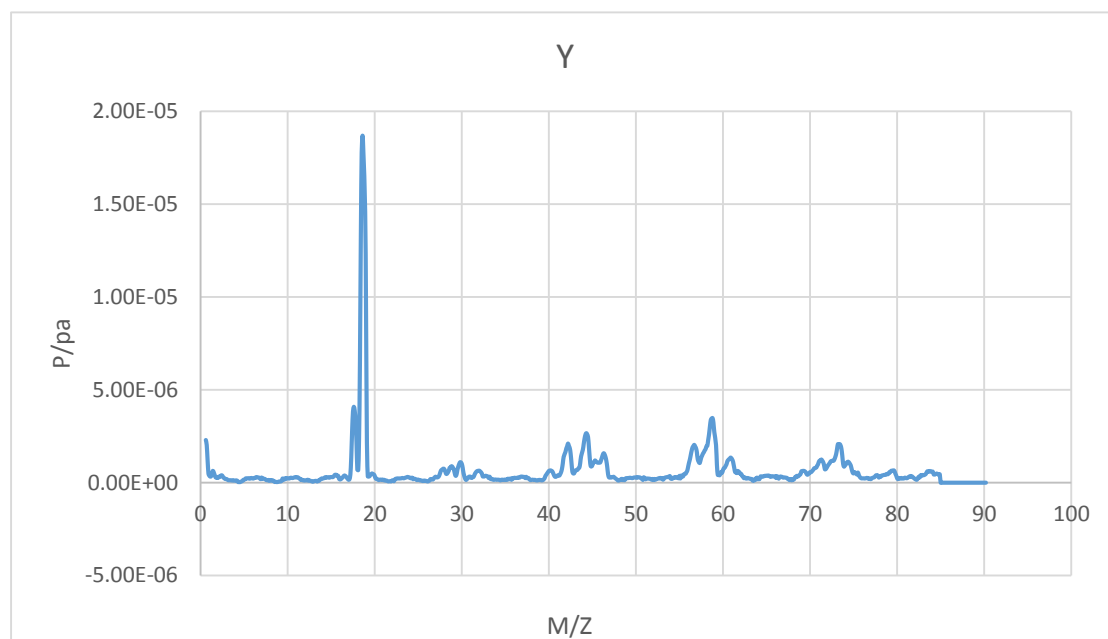


图 8：高真空条件下残余空气质谱（RF 分量=0V）

空气中主要存在的气体分子有 N_2 ， O_2 ， CO_2 ， H_2O ， H_2 ，Ar（占 0.9%左右）等，在离子源作用下也会电离出一些带电粒子诸如 OH ， CO^+ ， H^+ ， O 等。为了明确各个峰对应粒子，先初步确定可能存在的粒子质量数表格如下：

粒子	N_2	O_2	CO_2	H_2O	H_2	Ar	OH	CO^+	H^+	O
M/Z	28	32	44	18	2	40	17	28	1	16

为了简化分析，以上质量数并未考虑同位素情况，有关同位素我们将在后面再做讨论。

对比质量数与质谱图像，发现存在以下几类情况：

1. 已知质量数并且在图谱上有清晰反应的粒子，如 H_2O ， OH ， O_2 等；

2. 已知质量数并且在图谱上有疑似对应峰的粒子，比如 H_2 ， H^+ 等。这些粒子对应的峰高较小，与谷底波动混杂在一起，难以分辨确认是否真实存在，但是对比多次实验结果均发现在该处有峰的存在。这时从两方面入手加以确认：

首先，对比关闭灯丝无离子源情况下的四极杆质谱：

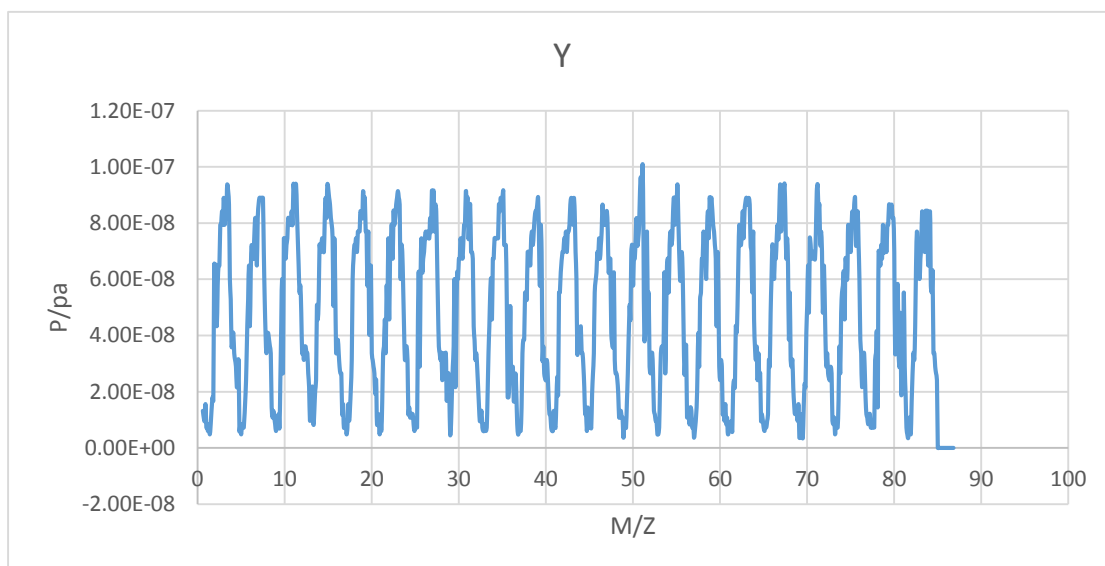


图 9：无离子源时质谱底噪

发现背景波动在 $10^{-7} - 10^{-8}$ 量级，对比疑似 H_2 峰值坐标 (2.8, 2.04E-07)，发现两者较为接近，背景波动幅度要略小于峰值坐标，但是有可能对峰的位置判断造成影响。

其次，鉴于出现峰信号强度不高被底噪干扰的情况，尝试在降低真空度，在较高压强情况下进行扫描。因为峰高与信号强度正相关，信号强度与粒子浓度正相关，所以当残余空气含量较高的时候，信号强度有着明显提升，如下图所示：

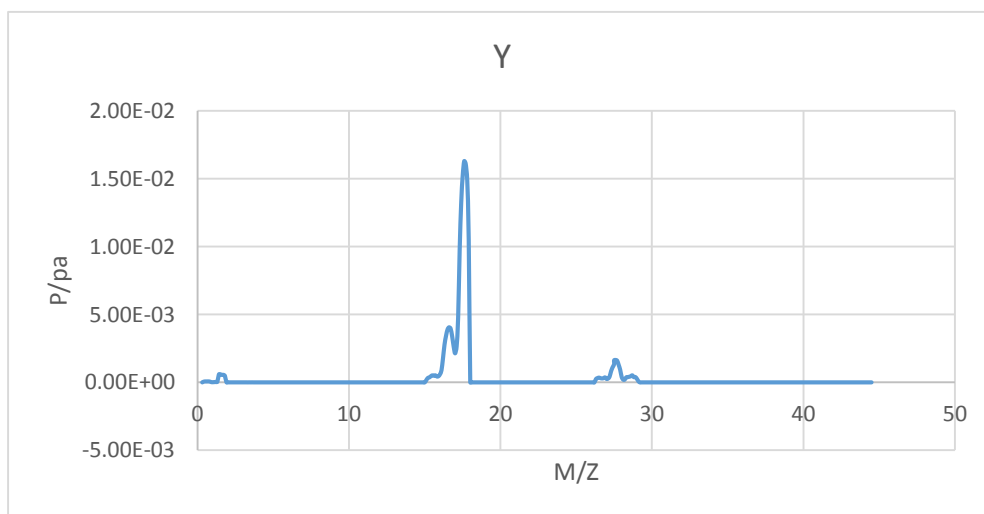


图 10：低真空度残余气体质谱

可以较为清晰的发现 H_2 的峰, 对 0-5 范围进行放大的情况下也不难发现 H 离子的峰也较为明显, 高出底噪两个量级。

此外, 还有一些峰不突出但是可以清晰分辨的情况值得关注:

图 10 中注意到质量数为 16 的位置也有明显的峰, 对比质量数发现是单个氧原子的峰; 图 8 中注意到质量数为 39.8 处有峰, 已知 Ar 丰度最高同位素相对原子质量为 39.96, 所以可以初步确定该处峰为 Ar。此外, 分别放大高真空度与低真空度情况下 Ar 质量数附近数据, 发现在 Ar40 对应质量数位置均有远超过周围底噪波动的峰值存在, 进一步确认了这一点。

3. 第三类情况是已知存在的粒子, 在相应质量数附近确实存在峰, 但是有多个峰同时存在, 与预期不符。具有此类情况的主要有两处, 一处是质量数 28 附近, 一处是在质量数 44 附近。

导致这一现象的原因较为复杂, 包含多个方面, 我尝试从同位素等几个角度进行初步解释:

首先, 图谱在质量数为 28 附件存在三个明显峰值, 经过定标后知对应质量数分别为 27.9, 28.8, 29.9。而对应的位置理论上存在的峰应该只有两个 (N_2 与 CO^+ 质量数均为 28, NO 质量数为 30)。

从同位素的角度考虑, 经查询可知, 自然界中 C, N, O 三种元素均存在同位素, 组成的 N_2 与 CO^+ 离子确实可能有理论质量数为 29 的存在; 在此基础上考虑各种同位素在自然界中丰度, 发现只有 C_{13} 的丰度超过 0.2%, 高达 1.1%, 那么推测此峰主要对应 $C_{13}O$ 。

另外, 由于质量数为 28 附件的峰实际上是由两种粒子 N_2 与 CO^+ 共同组成的, 由于实际质量数并不完全相同, 这个峰实际上是一个有两个峰组合形成的平台, CO^+ 与 N_2 的实际峰分别位于 28 左右 0.1 附近, 在高分辨率质谱仪的处理下可以清晰观测到这一点。

其次, 图谱在质量数为 44 附近同样存在多个峰, 定标之后知对应质量数分别为 41.7, 43.9, 45, 45.9。不考虑同位素情况下, 易知其中包含 CO_2 (质量数 44) 与 NO_2 (质量数 46) 两个峰, 又由之前讨论知考虑同位素情况下由 C_{13} 原子形成的 CO_2 质量数为 45, 也可以构成一个峰。这样我们就发现了其中三个峰的来源, 然而对于质量数为 42 左右

的峰，从同位素角度并没有合适的解释。查询有关文献得知，该类型峰又叫做卫星峰（satellite peaks），主要出现于实验材料为混合物的质谱图图像中，推测可能是由某些离子结合而成的不稳定组分等，该类型峰有时单独存在，有时由于距离主峰较近而形成平台或者导致主峰漂移。

4.3 氩气与乙醇蒸汽质谱分析及分辨率计算：

Ar 气质谱如下图所示：

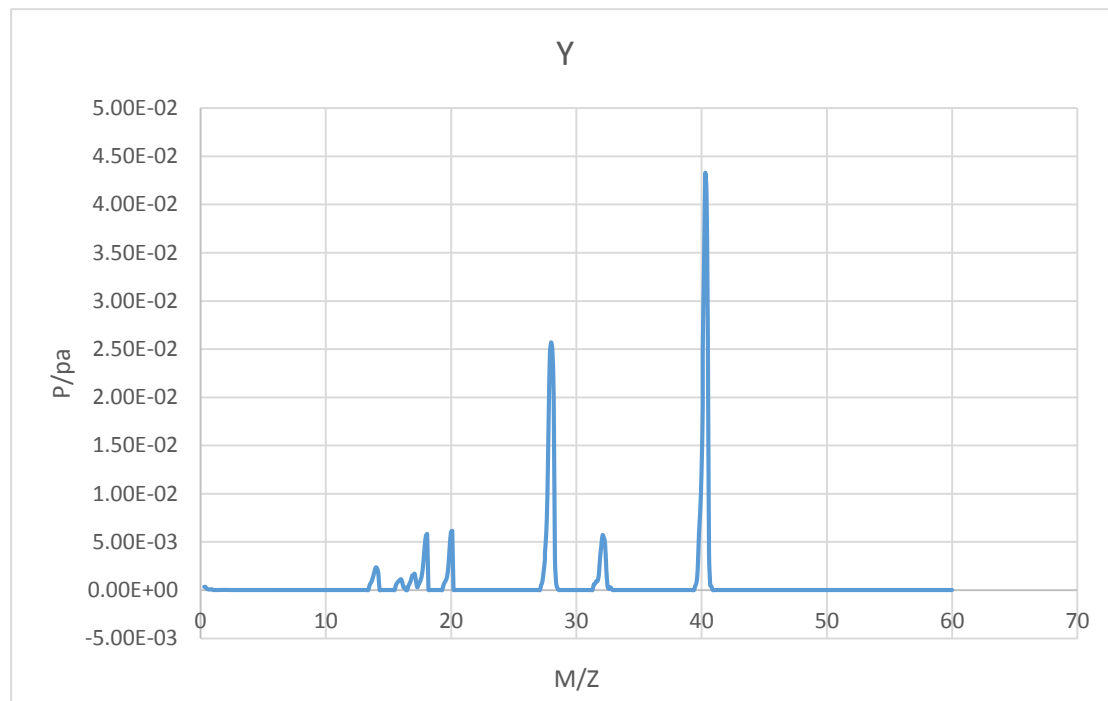


图 11: Ar 质谱

由图可知，实验用 Ar 蒸汽中，除了含有 Ar 外，还有 N，O，OH，水，Ne 气，氮气，氧气等杂质；

选取 Ar 所对应的峰来计算分辨率，由于是单峰，由质谱图可得， $W_{0.05}=0.95$ ，所以有

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{W_{0.05}} = \frac{40}{0.95} = 42.11;$$

乙醇蒸汽质谱如下图所示：

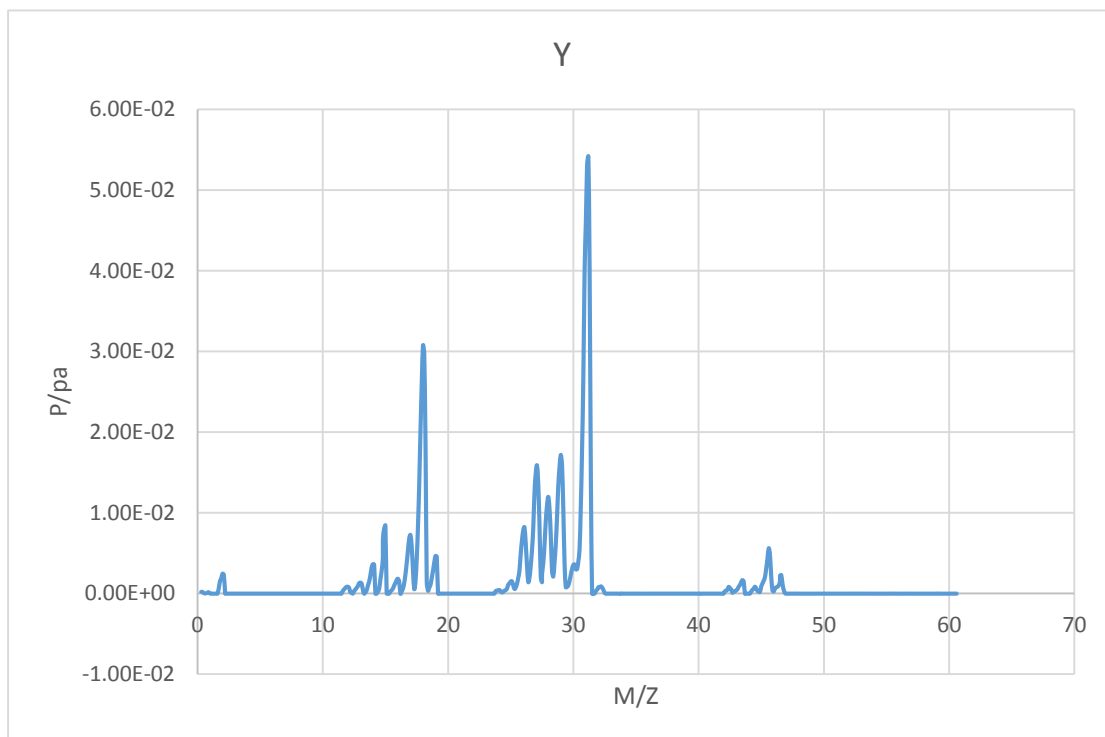


图 12: ethano 质谱

结合 4.2 中对于空气质谱与乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 分子结构的分析, 可知在高速电子的轰击下, 乙醇分子会分解出以下粒子:

$\text{H}, \text{C}, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_3, \text{OH}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_3\text{O}, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 。

更改入射电子能量, 也会对质谱结果带来影响, 能量越小, 质谱中出现的峰越少, 这是因为乙醇分子中有些分子键比较稳定, 需要较高能量才能电离。

选取 H_2O (质量数 18) 的峰用单峰法来计算分辨率, 可以得到

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{m}{W_{0.05}} = \frac{18}{0.87} = 20.69。$$

4.4 实验中其他现象的分析:

在残余空气质谱中, 发现质量数超过 50 的部分仍然有峰的存在, 这与理论上空气组成成分质量数值有冲突。经过比较发现, 这些峰来源于真空腔内的 Fe 离子等杂质;

在空气质谱中发现, 不同粒子对应的峰高不同。理论上来说, 峰高代表着信号强度, 峰高应与粒子的浓度正相关。然而实验中发现水的峰高远超过其他粒子, 而在大气中含量最为丰富的氮气峰并不高。我认为这是由于在接受离子源轰击的时候, 不同粒子失去电子的比例不同, 进入四极杆的比例也不同造成的。可以假定四极杆探测器对于不同粒子有不同的灵敏

度系数,高浓度存在的粒子并不一定有高灵敏度系数,所以体现在质谱中的信号强度也不同。

VIII

比较残余空气的质谱图,发现在其他参量不变的情况下,改变 RF 分量,发现质谱峰的尖锐程度随 RF 升高而降低,也即是说质谱分辨率与 RF 分量大小负相关。造成这一现象的原因可由公式 9 推出,射频电压 xy 平面分量 RF 相当于理论中的 V 幅值, V 越大,分辨率越小。

注意到利用 Ar 质谱与乙醇质谱图分别计算得到的仪器分辨率分别为 42.11 与 20.69,有较大差别;为了对比,可以利用残余空气质谱图中未完全分开、质量数为 17、

18 的峰,通过半高宽法计算分辨率,由 $R = \frac{m}{\Delta m} * \frac{L}{l} = 56.67$ 。

在上述分辨率计算过程中,由于计算峰宽时需要用到特定峰高对应的质量数,而扫描过程中质量数最小刻度为 0.1,并不能满足精确取点的需求。想获得半峰高或者 5%峰高的宽度只能从拟合图线上得到,又由于峰附近变化速度较快,从拟合曲线上取点有一定误差,所以分辨率计算也存在一定误差。

第五章：总结

本实验初步搭建了基于四级杆质谱仪为核心的教学用质谱仪器平台,并利用该仪器对残余空气等样本进行了研究。

分析了残余空气与 Ar 气质谱中不同谱线对应的粒子;

根据乙醇质谱分析了乙醇分子在高压离子源撞击下的电离产物;

利用实验所得质谱数据,分别由单峰法,半高宽法计算了四极杆质谱仪质谱的分辨率。

^I 陈焕文,李明,金钦汉,质谱仪器及其发展,大学化学,19.3,2004.6.

^{II} 韩先念,质谱仪小型化技术研究:硕士学位论文,天津;天津大学,2007

^{III} 北京师范大学数学系《马绍方程小组》,马绍方程及其在质谱学中的应用,《分析仪器》,1975.1

^{IV} http://wenku.baidu.com/link?url=fl718Xdxli1sbdFsZ1Rt1F24Nxek2MZeKEyPk2mfxUAfmEhHKI-KO_xmMsi851J0ck_AamxfCG_lxzDPaLq3QGspCGH9uqd9SWu.

^V K.Blaum, CH.Geppert, P.Muller, W, Nortershauser, E.W.Otten, A.Schmitt, N.Trautmann, K.Wendt, B.A.Bushaw, Properties and performance of a quadrupole mass filter used for resonance ionization mass spectrometry, international Journal of Mass Spectrometry 181(1998)67-68.

^{vi} Ma'an H.Amad and R.S.Houk High-resolution Mass Spectrometry with a Multiple Pass Quadrupole Mass Analyzer, Anal.Chem.1998,70,4885-4889.

^{vii} <http://chem.xmu.edu.cn/teach/chemistry-net-teaching/yifen/chapt08/8-2-3.html>.

^{viii} <http://wenku.baidu.com/link?url=ZWDno7pQ9nveDLtLt7h9yf-ZHCFGPzafAHFs6cQZsZbWa8NLeUBgEEL7hJmNKjvoK5LnQ72bE6rejU-28mxwJPta11Fg3LlyLAU-SJ2rCXG>.

致谢

在本实验从立项到论文完成,我的导师乐永康老师给予了从实验器材搭建到实验理论分析全方位的指导,并跟进督促了我的全部实验过程。通过本实验的学习,我的动手能力与理论素养得以提升,更重要的是乐老师严谨科学的工作态度给了我极大的影响,在此表示由衷感谢;

此外,上海宜准电子科技有限公司的田老师在实验过程中也给予了我极大帮助,不仅帮助我维修了仪器,还提供了多份实验仪器相关资料,并对仪器出现的各种问题给以解答,