



Agilent 7250 精确质量 四极杆飞行时间 GC/MS 系统

概念指南



Agilent Technologies

声明

© Agilent Technologies, Inc. 2017

根据美国和国际版权法，未经 Agilent Technologies, Inc. 事先同意和书面许可，不得以任何形式、任何方式（包括存储为电子版、修改或翻译成外文）复制本手册的任何部分。

手册部件号

G7250-97003

版本

第一版，2017 年 7 月

美国印刷

Agilent Technologies, Inc.
5301 Stevens Creek Blvd.
Santa Clara, CA 95051

Microsoft® 和 Windows® 是 Microsoft Corporation 在美国的注册商标。

软件修订版

本指南在被替换前适用于 Agilent MassHunter Workstation 软件 — 7250 四极杆飞行时间的数据采集程序（版本 B.03.00 或更高版本）。

担保

本文档内容按“原样”提供，在将来的版本中如有更改，恕不另行通知。此外，在适用法律允许的最大范围内，Agilent 对本手册以及此处包含的任何信息不作任何明示或暗示担保，包括但不限于适销性和针对某一特殊用途的适用性的暗示担保。对于因提供、使用或执行本手册或此处包含的任何信息而产生的错误，或造成的偶然或必然的损失，Agilent 不承担任何责任。如果 Agilent 与用户签订了单独的书面协议，其中涉及本文档内容的担保条款与这些条款冲突，则以协议中的担保条款为准。

技术许可

本文档中所述的硬件和 / 或软件是根据许可提供的，只能根据此类许可的条款进行使用或复制。

权利限制说明

美国政府受限权利。授予联邦政府的软件和技术数据权利仅包括通常提供给最终用户的那些权利。Agilent 根据 FAR 12.211（技术数据）和 12.212（计算机软件）和（对于国防部）DFARS252.227-7015（技术数据 — 商品）以及 DFARS 227.7202-3（商业计算机软件或计算机软件文档中的权利）来提供软件和技术数据方面的此常规商业许可。

小心

小心提示表示危险。提醒您注意某个操作步骤、某项操作或类似问题，如果执行不当或未遵照提示操作，可能会损坏产品或丢失重要数据。不要忽视小心提示，直到完全理解和符合所指出的条件。

警告

“警告”声明表示存在危险。提醒您注意某个操作步骤、某项操作或类似问题，如果执行不当或未遵照提示操作，可能会导致人身伤害或死亡。除非已完全理解并符合所指出的条件，否则请不要忽视“警告”声明而继续进行操作。

在本指南中 ...

“概念指南”通过帮助您理解硬件和软件的工作原理而展示 Agilent 7250 精确质量四极杆飞行时间 GC/MS 系统的操作背后的“大图景”。

1 概述

了解 7250 Q-TOF GC/MS 如何帮助您进行工作。

2 理论和内部工作原理

了解您要理解 7250 Q-TOF 的工作原理所需的概念。

3 Agilent 7250 精确质量 Q-TOF 和性能

了解 7250 Q-TOF 如何超越性能测量范畴。

目录

1 概述

系统描述	8
Q-TOF 应用	9
仪器控制软件	10
数据分析软件	11
参考文档	13

2 理论和内部工作原理

7250 Q-TOF 质谱仪	16
样品电离技术	18
电子轰击电离	18
LE-EI 离子源	18
四极杆碰撞池 MS/MS 技术	21
四极杆过滤	21
四极杆质量过滤器	23
离子碎裂和碰撞池技术	24
碰撞池	25
飞行时间 MS 操作	27
获得专利的 INVAR 飞行管	28
检测器	28
泵系统	30

3 Agilent 7250 精确质量 Q-TOF 性能

7250 Q-TOF 如何满足性能测量要求	32
分离能力	32
质量准确度	32
扫描速度	32
灵敏度	33
动态范围	33
7250 精确质量 Q-TOF 设计	34



1 概述

系统描述	8
Q-TOF 应用	9
仪器控制软件	10
数据分析软件	11

本章提供了对 Agilent 7250 精确质量四极杆飞行时间 (Q-TOF) GC/MS 系统、其应用及其数据分析系统的概述。



系统描述

Agilent 7250 精确质量四极杆飞行时间 (Q-TOF) GC/MS 是与 Agilent 7890 气相色谱仪一起使用的四极杆 - 飞行时间质谱仪。7250 Q-TOF 具有以下功能部件：

- 新型独立式 MS 加热高灵敏度、低能量电子轰击 (LE-EI) 离子源可在标准 (70 eV) 或低能量 (9 eV 到 30 eV) 模式下运行
- 70 eV 和 15 eV 调谐参数将存储在相同的调谐文件中，相同样品运行的不同时间段可以使用这两种模式
- 使用氮气进行自动快速放空可以中断真空，进而减少进入分析仪的空气，导致抽真空后的稳定时间更短
- MS 单独加热的双曲面四极杆质量过滤器，可加热到高温，在低温分析时通常可使污染降到最低
- 一个六极杆碰撞池
- 用于提高分辨率的离子聚焦狭缝板
- 新型真空隔离飞行管的长度增加了 50%，实现了更高的分辨率并使用双级离子镜提高质量精确性
- 7200 Q-TOF 上的新型脉冲发生器速度更快，能够让质量范围扩展达到 3000 m/z
- 使用或不使用瞬态电平峰值提取 (TLPP) 均可达到 5 GS/s 采样率
- 模拟检测器
- 独立 GC 加热的 GC/MS 接口
- 完全符合 RoHS 要求
- 三个涡轮分子真空泵
- 旋片式前级泵
- 可选的隔离干燥前级泵

7250 Q-TOF 包含一个六极杆碰撞池（覆盖有氮气和氦气混合物），以提高离子碎裂效率，然后进行检测量化。它还包括离子光学器件，可在飞行管和检测器之前聚焦离子。

对很多应用来说，该配置都具有其优点。通过使用 MassHunter WorkStation 软件来处理数据，该软件提供了对采集数据的定量和定性分析。

7250 Q-TOF 可在 MS (TOF) 模式或 MS/MS 模式下操作。在 MS 模式下操作时，仪器可获得高分辨率、精确的质量测量和快速完整质谱图的采集。MS/MS 模式提供高分辨率、精确的质量测量和高灵敏度的快速完整产物离子质谱图。这些功能使 7250 Q-TOF 成为解决复杂的分析问题、进行未知化合物的结构解析以及非目标化合物的确认的理想工具。

Q-TOF 应用

7250 Q-TOF GC/MS 组合可以对复杂基质中的微量有机化合物进行定量分析。以下是使用此定量方法的应用领域：

- 食品安全与研究
- 环境污染物研究
- 毒物学
- 取证
- 代谢组学
- 天然产物研究
- 人类和动物兴奋剂研究
- 能源研究和石化产品
- 国土安全

与 Agilent 7890 GC 组合，7250 Q-TOF 可提供对复杂基质中目标化合物的灵敏而可重现的分析。这将提供以下优点：

- 飞克级的检测限和定量限
- 选择性定量高化学背景样品中的目标化合物
- 改善复杂基质中的信噪比
- 能够满足某些特定应用领域更加苛刻的样品分析限制规范
- 简化了 Agilent 的数据分析软件的操作
- 快速 MS/MS 操作
- 可重现的质量准确度

7250 Q-TOF 提高了 GC/MS 在许多商业和合规性应用领域中分析的灵敏度。

仪器控制软件

MassHunter WorkStation 仪器控制软件允许您在单个窗口中执行以下任务：

准备仪器

- 从软件启动和停止仪器
- 将设置下载到 GC 和 Q-TOF 以实时控制仪器
- 通过验证调谐报告评估 MS 参数是否达到指定的质量精度和分辨率
- 自动优化 MS 参数（自动调谐）或通过 Agilent 调谐程序手动优化 MS 参数并打印调谐报告
- 监视仪器的实际状况
- 查看实时色谱图和仪器参数（GC 和 MS）并打印实时谱图报告
- 实时查看峰的质心谱图或峰的质量范围轮廓图

设置采集方法

- 输入和保存 GC 和 Q-TOF 的采集方法参数值
- 选择并标记要显示在实时图谱中的总离子流图 (TIC) 或提取离子色谱图 (EIC)
- 为每个扫描类型和分析设置时间段，其中参数随时间段更改或随时间段内的扫描而更改
- 打印采集方法报告

采集数据

- 输入样品信息，预运行或者后运行（脚本）和运行单个样品交互进行
- 输入和运行单个样品以及自动运行序列中的多个样品
- 设置序列中样品间预运行和后运行脚本
- 设置并运行序列以优化 MS 采集参数
- 打印序列报告
- 查看系统事件，包括启动和停止时间，运行事件和错误并打印事件日志报告

请参见 *Agilent MassHunter* 软件数据采集入门指南、数据采集程序的联机帮助或可在第 13 页上的“参考文档”中的指定位置中找到的 7250 硬件手册。

要了解如何开始使用 Agilent 7250 Q-TOF GC/MS，请参见快速入门指南。

要了解关于如何将 Agilent 7250 Q-TOF GC/MS 用于真实样品和数据的更多信息，请参见 *Agilent 7250 Q-TOF* 采集精通指南。

要了解如何用 GC/MS 来完成单个任务，请参见《联机帮助》。

要了解关于 Agilent 7890 GC 的更多信息，请参见《Agilent 7890A GC 文档》。

数据分析软件

定量分析程序

Agilent 设计了以下独特的 MassHunter 定量分析程序来帮助用户对低含量的物质进行定量分析：

- 从采集方法直接导入信息
- 提供曲线拟合助手来测试有关校正曲线质量的所有拟合与统计
- 使用新算法的无参数积分器对信号进行自动积分，并优化 Q-TOF 数据
- 使用批处理结果窗口帮助您查看和处理整个批处理数据
- 自动检测离群值
- 提供用于基本报告的预配置模板并启用了以 Microsoft Excel 创建自定义报告的功能

请参见 *Agilent MassHunter* 软件定量分析入门指南或可在第 13 页上的“参考文档”中的指定位置中找到的定量分析程序的联机帮助。

定性分析程序

对于快速方法开发，用此软件查看数据的定性部分，例如最佳的“前级离子到产物离子”转换。

Agilent 设计的 MassHunter 定性分析程序可以在一个中心位置显示并查看大量的数据。用此程序，您可以对打开的任何质谱数据执行以下操作：

- 提取色谱图
- 查看和提取峰质谱图
- 扣除背景
- 积分色谱图
- 查找化合物

打开数据文件时，还可以设置方法来自动执行列表中的任务以及其他任务。

请参见 *Agilent MassHunter* 软件定性分析入门指南、培训视频或可在第 13 页上的“参考文档”中的指定位置中找到的定性分析程序的联机帮助。

参考文档

可在 MassHunter 软件用户信息的 7250 Q-TOF 安装时找到。本文档应用程序是作为 MassHunter 软件的组成部分提供给您。

- *适用于 GC/MS 的 MassHunter 入门指南*，介绍了数据采集工作站、定性分析和定量分析程序的功能。
- *定性分析培训视频*，针对的是寻找视频和音频课程的用户，全面展示了 MassHunter 定性分析导航器和 MassHunter 定性工作流程的使用。
- *联机帮助*，提供了有关数据采集工作站、定性分析和定量分析工作方式的详细信息。
- *演示数据文件和库*，能让您执行各种入门指南中展示的所有分析步骤。
- *快速入门指南*，解释了应用程序中包含了哪些文档，以及每个文档的相关信息。

可在用户手册和工具 DVD 的 7250 Q-TOF 安装时找到。本文档应用程序是随 7250 Q-TOF 仪器提供给您。

- *概念指南*，用于了解 7250 Q-TOF GC/MS 系统工作方式的详细信息。
- *快速入门指南*，解释了应用程序中包含了哪些文档，以及每个文档的相关信息。
- *硬件手册*，用于了解如何操作 7250 Q-TOF 及对其进行维护。



2 理论和内部工作原理

7250 Q-TOF 质谱仪	16
样品电离技术	18
电子轰击电离	18
LE-EI 离子源	18
四极杆碰撞池 MS/MS 技术	21
四极杆过滤	21
四极杆质量过滤器	23
离子碎裂和碰撞池技术	24
碰撞池	25
飞行时间 MS 操作	27
获得专利的 INVAR 飞行管	28
检测器	28
泵系统	30

本章介绍 7250 Q-TOF GC/MS 的内部工作原理。



7250 Q-TOF 质谱仪

Agilent 7250 Q-TOF 是一个正交飞行时间质谱仪。它在飞行管和检测器之前使用四极杆和六极杆或碰撞池执行 MS/MS。首先使用电子轰击离子源对样品进行电离。电离之后，离子将通过四极杆质量分析器，质量分析器包括四根平行双曲面杆，通过这四根平行双曲面杆，可以根据选定离子的质荷比 (m/z) 来过滤这些选定离子。当前 7250 Q-TOF 质谱的示意图如图 1 所示。

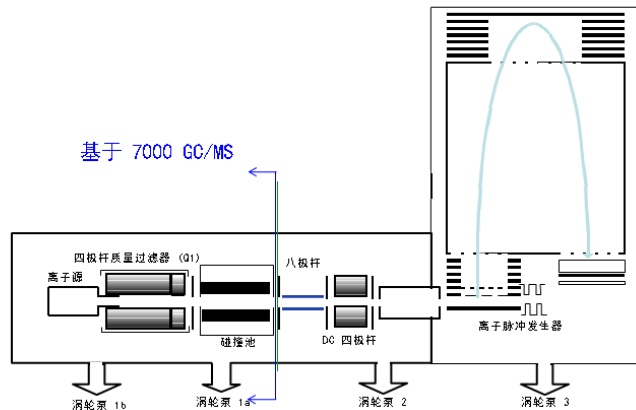


图 1 7250 Q-TOF 示意图

通过四极杆的离子随后被引导至碰撞池，在这里会对进入的前级离子进行进一步裂解。碰撞池是充满氮气和氦气混合物的六极杆，其设计目的是进行轴向加速，有助于进行高速 MS/MS 分析。碎裂的离子（或产物离子）将通过切片器传送，这有助于在通过飞行管将离子流传送到检测器之前聚焦离子流。

所应用的将离子向上传送到飞行管的加速脉冲与离子离开质量分析器的方向成正交状态。这种几何形状可减小入口速度对飞行时间的影响，从而提高分离度。当离子到达飞行管末端时，它们将从反射器或双级离子镜弹开，朝相反的路径向回回到飞行管底部。模拟检测器位于飞行管的底部。

检测器会将模拟电压（与离子强度成正比，作为时间函数）发送到 7250 数据采集系统。在这里会通过将微型计算机嵌入质谱来对模拟信号进行数字化和转化。转化后的数据将被发送到 MassHunter 软件，以进行数据采集和分析。

样品电离技术

在 GC/MS 中，分析样品之前，必须在离子源中电离样品。GC/MS 中有两种主要的电离方法：电子轰击 (EI) 电离和化学电离 (CI)。7250 Q-TOF 目前仅支持 EI 离子源。

电子轰击电离

在电子轰击电离化模式中，样品从 GC/MS 接口进入 EI 离子源。电离室中的灯丝发射出的电子将通过离子束轴向的磁场进行引导。这些高能电子与样品分子相互作用，从而电离和碎裂分子。排斥极上的正电压将正离子推入透镜堆，使其通过一些静电透镜。这些透镜使离子聚焦形成离子束，然后，该离子束被引导至四极杆质量过滤器。

7250 Q-TOF 离子源有两种电离模式，70 eV 针对的是经典的碎片离子库，而 15 eV 针对的是低能电离。

LE-EI 离子源

7250 Q-TOF 使用的是新型高灵敏度离子源 (HES) 的改进版，该离子源首先用于 Agilent 单四极杆和三重四极杆质谱仪。

相对于在离子束正交平面对化合物进行电离的离子源，Agilent 的 HES 技术能够使离子创建期间产生的离子多 10 至 20 倍。

样品离子通过 GC/MS 接口进入离子源。在电离室（由离子体、排斥极、包含灯丝的灯丝组件和聚焦透镜组成）中电离样品。

固定在灯丝组件上的灯丝通过磁场引导将电子发射到电离室中。这些电子与样品分子相互作用，从而电离和碎裂分子。7250 Q-TOF 的 EI 电离源中的长寿命、低电流灯丝是专为轻松更换而设计的。

一旦样品离子化，就由排斥极引导离子通过一堆静电透镜。排斥极包含正电压，可将正离子推入透镜堆，形成离子束并推入到质量分析器中。当样品离子进入四极杆中时，离子体中的狭缝允许真空系统抽走载气离子和未电离物质，因而减少中性噪音并改善灵敏度。

离子体

圆柱形离子体固定透镜堆、排斥极和灯丝组件，以上组件构成了电离室。电离室是对样品分子进行电离的地方。离子体中的狭缝可帮助真空系统抽走载气和未电离的分子。

灯丝

灯丝位于灯丝组件内。灯丝携带可调整的 AC 发射电流。发射电流对灯丝加热，使其发射电子，以对样品分子进行离子化。此外，灯丝还具有可调整的直流偏置电压。该电压和电子拉出极透镜电压的校准产生了电子能量。如果发生一般性仪器关机，灯丝将自动关闭。高效的 7250 离子源只需要更低的发射电流即可产生所需的离子丰度。

灯丝发射电流

灯丝发射电流（发射电流）的工作范围通常为 0.5 μA 至 20 μA ，最大发射电流为 40 μA 。

电子能量

电子能量是电离电子上的能量。它由偏置电压决定；灯丝上的 70 VDC 偏置电压可使发射的电子携带 70 eV（电子伏特）电压。该值的调整范围是从 70 到 200 eV，但要进行经典操作，应将此参数设置为 70 eV。对于低能量 EI，通常将该值设置为 12 eV 到 15 eV。

磁铁

强磁场将灯丝发射的电子引导至电离室中并穿过电离室。磁铁组件使用永久性磁铁，在磁场中心产生 800 高斯的电荷。

排斥极

排斥极形成了电离室的一个墙壁。排斥极上的正电荷将带正电荷的离子通过一系列透镜推出离子源。排斥极电压通常是通过自动调谐设置的。

提取器透镜组件

提取器透镜组件形成了电离室的另一个室壁。离子束将通过提取器透镜中的孔。组件上有纵向的狭缝，这个狭缝与离子体上的狭缝对齐，以便能够通过真空系统将载气和未电离的分子拉出。

离子聚焦

离子聚焦透镜的电压范围为 -50 到 -200 VDC。

一般情况下：

- 提高离子聚焦电压会提高较低质量的灵敏度。
- 降低离子聚焦电压会提高较高质量的灵敏度。
- 离子聚焦调整不正确会导致高质量响应欠佳。

入口透镜

入口透镜位于离子源末端，在四极杆质量过滤器的入口之前。此透镜可使四极杆的边缘场最小化，以与高质量离子区别开。对入口透镜增加永久性 +4.4 伏特电压。施加于入口透镜的总电压是入口透镜补偿值和入口透镜增益以及 +4.4 伏特永久性补偿值之和。
入口透镜电压 = +4.4 VDC + 补偿值 + (增益 × 质量)

四极杆碰撞池 MS/MS 技术

四极杆过滤

理解了单四极杆的基本操作有助于深入了解 7250 Q-TOF GC/MS 系统的某些特点。本节回顾单四极杆质谱仪的基本原理。

质谱是基于分析真空环境中离子的移动。

如前面一节所述，样品的电离发生在离子源中。离子是通过控制离子从质量分析器离开的运动的质量分析器来过滤的。在单四极杆 MS 中，离子将到达检测器而转化成模拟信号（图 2）。在 Q-TOF MS 中，在四极杆的下游部署了其他组件（碰撞池），以便在飞行时间检测前进行离子裂解。

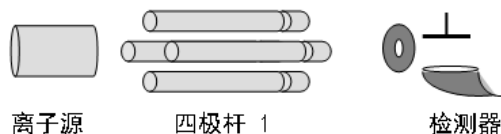


图 2 单四极杆质谱仪的示意图

四极杆质量分析器是由四根带有特定直流和交流电压的平行杆组成。这些平行杆将过滤所有的离子，但由所施加的电压确定的一个或多个特定 m/z 或质荷比值的离子除外。

RF 将应用于所有四根杆，但是负（-）杆与正（+）杆为 180 度异相。依据对杆所应用的 DC 电压而将杆标记为 + 和 -。

在离子源中生成构成样品的所有离子。但是，应用特定的电压集时，仅具有对应 m/z 值的离子可通过四极杆而到达检测器，在这种情况下是飞行管。电压增加到其他值时，可允许具有其他 m/z 值的离子通过。通过在允许范围内增加四极杆的 DC 和 RF 电压而获得全 MS 扫描。

可使用概念模型来说明单四极杆质谱仪的理论。请参见图 3。

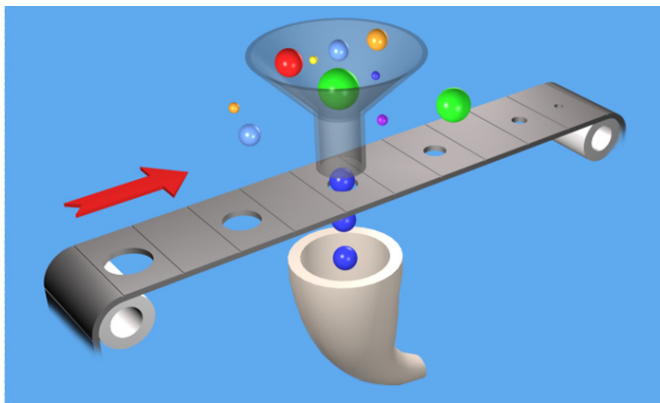


图3 单四极杆质谱仪的概念模型

在模型中，

- 样品在外部电离源中离子化，生成的所有离子收集在漏斗中。不同颜色和大小球代表具有不同 m/z 值的不同离子。
- 四极杆质量分析器用移动带表示，通过移动带上不同大小的孔过滤离子。离子从漏斗经过过滤器，在传送到飞行管之前碎裂和聚焦。
- 过滤带下方的收集漏斗中提供了聚焦电子部件，这些聚焦电子部件位于飞行管之前。

当带（质量分析器）移动时，或杆上的电压变化时，通过质谱仪来过滤具有不同 m/z 值的离子。

质量分析器从小的 m/z 值逐渐增大到较大值时，就产生了全 MS 扫描。

如果此带不移动，那么检测器在整个扫描周期中持续监测相同的单一 m/z 值。这种分析类型就称为选择性离子监测或 SIM。这是单四极杆质谱仪的最灵敏的工作方式。

扫描周期由用户选择（固定）。用户可以将扫描设置到特定的质量范围（例如： m/z 50 到 1000）或者在扫描期间停留在一个选定的离子 (SIM) 上或者停留在若干选定的离子上。在 SIM 模式

中，四极杆质量过滤器不会在一定范围内全扫描。将设置必需的 RF/DC 电压来过滤指定停留时间内的单一质量，然后转移到下一个 SIM 的设置。

通过四极杆的离子可由检测器测量，也可通过其他过滤方法传送以进行 MS/MS 分析。

四极杆质量过滤器

四极杆包含可优化离子传输的双曲面杆。四极杆配置产生的离子损失小于环形杆。镀金石英材料允许质量分析器在高温和低真空条件下运行，消除了较低温度下会发生的污染。

预过滤器和后过滤器

四极杆组件的末端部分还包括短的双曲面杆，但是其 RF 电压强度仅够将离子引导到碰撞池中。在碰撞池的末端上还有一组相同的双曲面杆。这些仅有 RF 的短四极杆充当过滤器，以确保进出碰撞池的最佳离子传输。

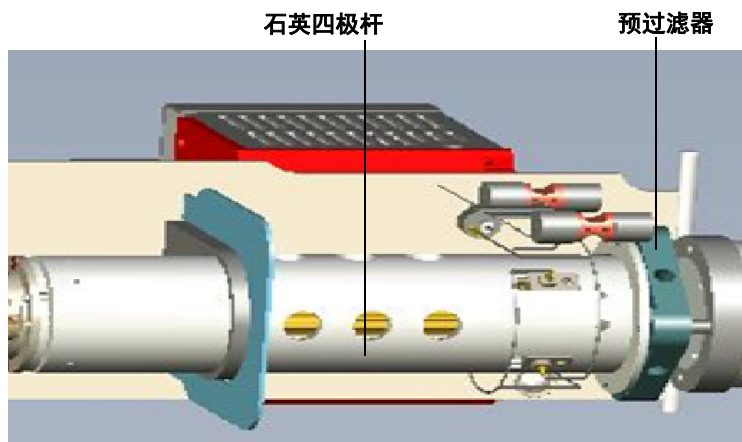


图 4 四极杆组件

离子碎裂和碰撞池技术

当带电离子移动通过质量分析器腔体时，它们将相互碰撞，并与整个区域中存在的气体分子发生碰撞。当电压沿其路径增大时，离子会具有更高的平动能，这会导致它们在碰撞时发生碎裂。

因为碎裂模式可提供有关原始离子的信息，所以可使用碰撞池有目的地使通过质量分析器的离子碎裂。这些离子称为前级离子，其碎片称为产物离子。可以调谐四极杆以选择哪个前级离子将移动到碰撞池。通过检测器进行的产物离子分析为前级分子识别提供了化学方式（分析物）。

可以使用不同类型的碰撞池。该池可以为另一四极杆、六极杆（如与 7250 Q-TOF 中所用的杆类似的六根杆）、八极杆（八根杆）或者甚至横波导轨。无论使用何种几何形状，都需要使用惰性的非反应气体作为碰撞气体。此外，应用于碰撞池的电压必须不同于应用于四极杆的电压，以加速所有离子的运动，以便其碰撞能量足以导致发生碎裂。

在碰撞池中，碰撞池长度的电势差可确保传输来自四极杆的前级离子或碰撞池中生成的碎片离子，而不允许其随机漂移，以实现在将其传送到飞行管之前聚焦离子流。

碰撞池

碰撞池收集前级离子和离子碎片的母离子，加热离子束并聚焦束到飞行管。碰撞池是高压六极杆组件，可在非常低的停留时间下，通过调整线性加速来优化 MS/MS 碎裂，同时消除色度干扰。

碰撞池包含氮气和氦气混合物，真空泵将抽除这些氮气以及载气气体和碎裂的样品离子。小直径的六极杆组件协助碰撞碎裂的离子。

为什么使用六极杆？

六极杆的几何结构抵消了性能问题：

- 在过滤器中较少数量的杆会改善离子聚焦。研究显示在提供离子聚焦方面，四极杆优于六极杆，六极杆优于八极杆。
- 离子传输得到了改进，在较宽的质量范围或 m/z 带宽中的过滤器中的极数更高。在此情况下，八极杆优于六极杆，而六极杆优于四极杆。

在广泛建模、模拟和实验后选择了六极杆，原因是其在四极杆的聚焦和八极杆的离子传输之间提供了最佳的折中。

碰撞池设计

碰撞池六极杆包含六个阻抗涂装杆。碰撞池长度上确定的 5V 电势差 (图 5) 确保传输来自四极杆的前级离子和碰撞池中生成的碎片离子，而不允许其随机漂移。

会叠加额外的电压，以便为碎裂建立合适的碰撞能量。

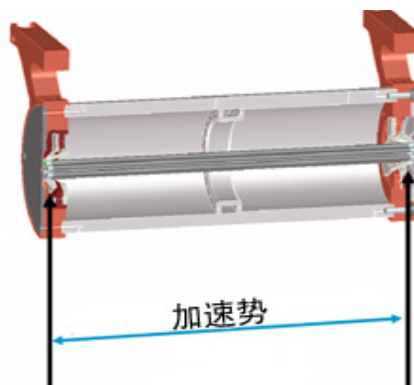


图 5 碰撞池设计

碰撞池冲洗的时间长度

可以通过检查从碰撞池排出离子所需的时间来证明低程度的色度干扰。（请参见图 6）

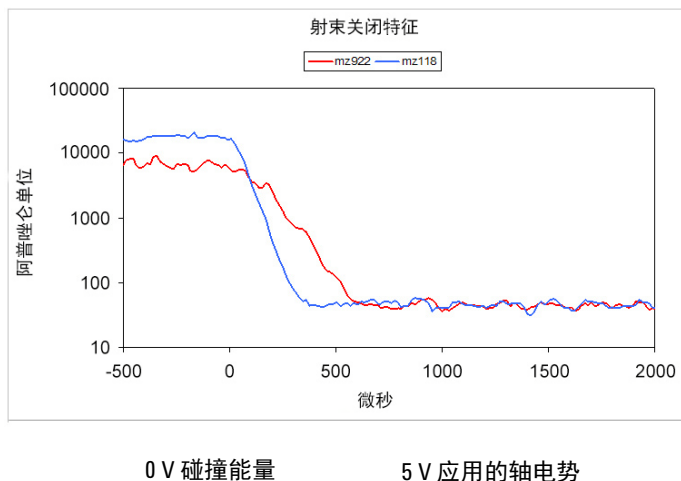


图 6 碰撞池清洁轮廓（500 pg 阿普唑仑，20 ms 停留时间）

此图显示质量越大，其排出碰撞池的时间就越长。例如， m/z 922 大约需要 600 微秒来排出使用线性电势的碰撞池，而 m/z 118 仅需 350 微秒。这还证明由于 Y 轴为对数，所以色度干扰很低，显示反应池已完全清空。这表示 5 毫秒的内扫描延迟对于冲洗碰撞池的所有离子将绰绰有余。

飞行时间 MS 操作

上一节讨论了使用四极杆质谱仪进行离子分离以及通过碰撞池进行碎裂的理论。在四极杆飞行时间 (Q-TOF) 质谱分析中, 这些方法用于在检测之前在飞行管末端进行初步离子分离。

飞行时间质谱分析可测量离子经过已知距离所用的时间, 并使用此时间值确定离子的质荷比。

离子由电场通过飞行管加速。这种加速可使离子的动能与任何其他具有相同电荷的离子的动能相同。离子的速度取决于质荷比。可测量随后粒子经过已知距离到达检测器所用的时间。此时间取决于粒子的质荷比 (粒子越重, 到达速度就越慢)。根据此时间以及已知的实验参数, 可以使用下列关系确定离子的质荷比:

$$KE = 1/2 m v^2$$

$$v = d/t$$

$$t = m^{1/2} * d/(2KE)^{1/2}$$

其中 **KE** = 动能, **v** = 速度, **m** = 质量, **d** 为离子移动的距离, **t** 为离子移动距离 **d** 为所需的时间。

我们可以假设上述方程式的 **d/2KE** 项保持恒定。因此, 可通过测量离子经过飞行管所用的时间来确定粒子的质量。

考虑第 16 页上的图 1 中的 Q-TOF 模型。在四极杆中选定的并在碰撞池中碎裂的离子将被传送到飞行管, 在那里, 它们将以正交方向向上传送到飞行管。这意味着将以与这些离子飞行经过四极杆和碰撞池垂直的方向传送它们。正交方向可最大程度地降低离子生成和传输对质量测量的影响, 并为飞行管中出现的离子提供统一的初始状态 (横向速度大约为零)。

接近平行的离子束将通过切片器, 这是一条很窄的夹缝, 能够进一步区分离子束和离子的抑制初始状态, 然后再由飞行时间脉冲器在飞行管中产生离子。离子脉冲发生器是一堆塔板, 每个都有一个中心孔 (最底部的塔板除外)。离子从最底部塔板的上方侧面通过该塔板。如要开始将离子飞行到检测器, 请对背板施加高电压 (HV) 脉冲。施加的脉冲将推斥离子并让其加速通过脉冲发生器塔板堆, 就像快速发射的离子枪一样。

脉冲发生器的带电板将带离子传送通过飞行管，该飞行管约有 1.5 米长。温度和湿度变化会改变脉冲电子功能。此外，包含残留气体的任何离子碰撞会减慢离子通过其路径到达检测器的速度，并影响质量计算的准确度。因此，必须使飞行管保持恒定的温度和真空条件。

获得专利的 INVAR 飞行管

7250 Q-TOF 飞行管的长度约为 1.5 米，比 7200 Q-TOF 长 50%，可维持大约 10^{-7} Torr 的真空压力。整个管中通过真空绝热。这样可以避免出现在较高压力情况下发生的离子离散，并防止温度变动而导致离子飞行距离改变。此外，温度和湿度变化也会改变飞行距离。这个绝热飞行管可将这些不利影响降至最低，提高测量准确度。

飞行管末端的双级离子镜可将到达飞行管末端附近的离子朝检测器的方向反射。在反射时，它将重新聚焦离子，使到达时间中的动能变化最小。动能较高的离子将进一步穿透到离子镜中，由于其经过较长的距离，因此可同时到达检测器。这样可校正测量中的可变性，从而提高了分离能力。因为以一定的前冲力进入离子脉冲发生器的离子与飞行管中的飞行方向呈正交状态，所以在镜面反射离子时，离子不会返回离子脉冲发生器，而是会到达离子检测器（如第 16 页上的图 1 所示）。

检测器

对于到达检测器的离子，检测器会记录离子强度，作为时间函数。快速电子功能可提高采样速率，许多数据点在给定的质谱内。

离子检测器的表面是一个微通道板 (MCP)，它非常薄，包含一组从前表面延伸到板后部的微型小管。当离子撞击 MCP 的前表面时，电子将逸出，开始电信号放大的过程。随着释放的电子与微型小管的壁发生碰撞，不断增多的电子层将到达板后部。离开 MCP 的电子比接触表面的传入离子将近多 10 倍。

这些电子随后被聚焦到闪烁器上，当闪烁器被电子撞击时，将产生光子。从闪烁器产生的光子通过两个小透镜聚焦到光电倍增管 (PMT) 中的光电阴极上。光电阴极会将光子重新转化为电子，而电子在 PMT 的倍增器电极阶段时由于次级电子发射而倍增。PMT 产生的电子信号是通过数据采集系统读取的。

将电流转化为光子，然后重新转化为电子的其中一个好处是 MCP 所需的高 DC 偏置电压（通常是 -7000 V）能够以电气方式与数据采集系统隔离，该电压通常会保持在地电势状态。

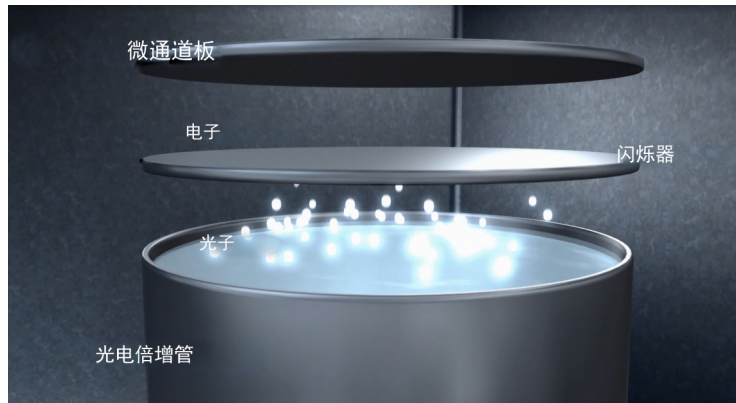


图 7 从电子转化为光子的过程由闪烁器完成

泵系统

真空系统是一个五级抽气系统，由一个分流涡轮分子泵和另外两个涡轮分子泵及一个粗真空泵（机械泵）形成（图 8）。真空系统从离子源出口、碰撞池和质量分析器中排除载气和任何未电离的分子。另外，它还产生聚焦离子并将其推过 1 米飞行管所需的恒定低压，同时使离子离散风险降至最低。

真空的质量会影响质量准确度、分辨率和整体数据质量，因为包含残留空气的离子碰撞会改变离子的飞行时间，还会产生不需要的碎片。精确的质量计算取决于精确的飞行时间。因此，飞行管中的背景气压非常低，而且非常稳定。

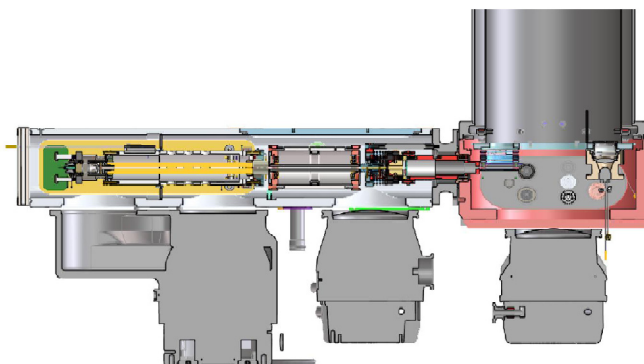


图 8 真空系统



3

Agilent 7250 精确质量 Q-TOF 性能

7250 Q-TOF 如何满足性能测量要求 32

分离能力 32

扫描速度 32

质量准确度 32

灵敏度 33

动态范围 33

7250 精确质量 Q-TOF 设计 34

本章说明 Agilent 7250 精确质量 Q-TOF GC/MS 如何减少化学和电子噪音以及每个组件如何致力于提高仪器性能。



7250 Q-TOF 如何满足性能测量要求

7250 Q-TOF GC/MS 有一些性能标准。最重要的是：

- 分离能力
- 质量准确度
- 扫描速度
- 灵敏度
- 动态范围

分离能力

质谱分析的分离能力是指区分质谱图中质荷比 (m/z) 稍微不同的两个峰的能力。如果分离能力高，那么会提高质量测量准确度以及多电荷离子的电荷态识别能力，从而更好地识别化合物。7250 Q-TOF GC/MS 中的真空绝热的飞行管和双级离子镜提供了稳定的高分离能力。

质量准确度

质量准确度是质量分析器准确地提供 m/z 信息的能力。在质谱分析中，这是稳定性和分离度的功能。这种性能标准很重要，因为准确的质量检测可降低检测错误分子的风险。由 5 GHz 数据采集系统提供的高采样速率和多个离子事件数据有助于提高质量识别的准确度。

扫描速度

质谱仪的扫描速率是指其采集离子束的速度，即使用多少个瞬态来生成复合质量质谱图。与之类似，质谱数据采集速率（通常为 1 Hz - 50 Hz 或更高）会设置给定时间间隔内采集的复合质谱数量。这对于色谱应用很重要，在这些应用中，采集至少一个复合质谱图的时间必须比色谱图的洗脱时间短。理想情况下，对于单个色谱峰，至少应采集 10 个质谱图。7250 Q-TOF 的快速电子功能的最大数据采集速率约为 50 Hz。用于组成复合质谱图的瞬态的数量取决于所选的质量范围。使用标准质量范围 20 - 1200 m/z ，大约每秒采集 10,000 次瞬态，即以 1 Hz 的质谱采集速率采集

10,000 次瞬态，以 50 Hz 的质谱采集速率采集 200 次瞬态。每次瞬态最多包含 100,000 个数据点。质谱图采集功能由许多快速采集的单次数据采集瞬态组成，通过提高离子统计数据提高了数据完整性。

如上所述，用于构成质谱图的采集瞬态的次数与给定试验的质量范围有关。适用于 7250 的质量 (m/z) 范围有：

- **标准** 20-1200 m/z 采集 9591 瞬态 / 质谱图
- **低** 20-650 m/z 采集 13091 瞬态 / 质谱图
- **扩展** 20-3000 m/z 采集 6132 瞬态 / 质谱图

灵敏度

MS 数据的灵敏度受到多方面因素的影响，包括质谱采集速率、质量范围、检测限制、样品稀释因子和样品污染。通过增大信号强度和减少化学噪音来对 MS 灵敏度进行改善。基于 OFN 的 m/z 272，7250 LE-EI 离子源的灵敏度比上一代 Agilent 7200 EI 离子源的灵敏度高出接近一个数量级。此外，四极杆和碰撞池可提供较高的分离度、聚焦和碎裂水平，切片器和抽气系统可在飞行管之前去除污染物，这些功能都提高了 7250 Q-TOF GC/MS 的数据完整性。

动态范围

动态范围是检测器和数据采集系统的检测范围的度量，并且说明了能够确定精确质量的信号强度范围。这是可检测的最大信号与最小信号之间的比率。与 7200 Q-TOF 相比，7250 Q-TOF 数据采集系统提高了动态范围。

7250 精确质量 Q-TOF 设计

在 7250 Q-TOF GC/MS 的设计中，从离子源到检测器的所有仪器部分都致力于提高性能度量。

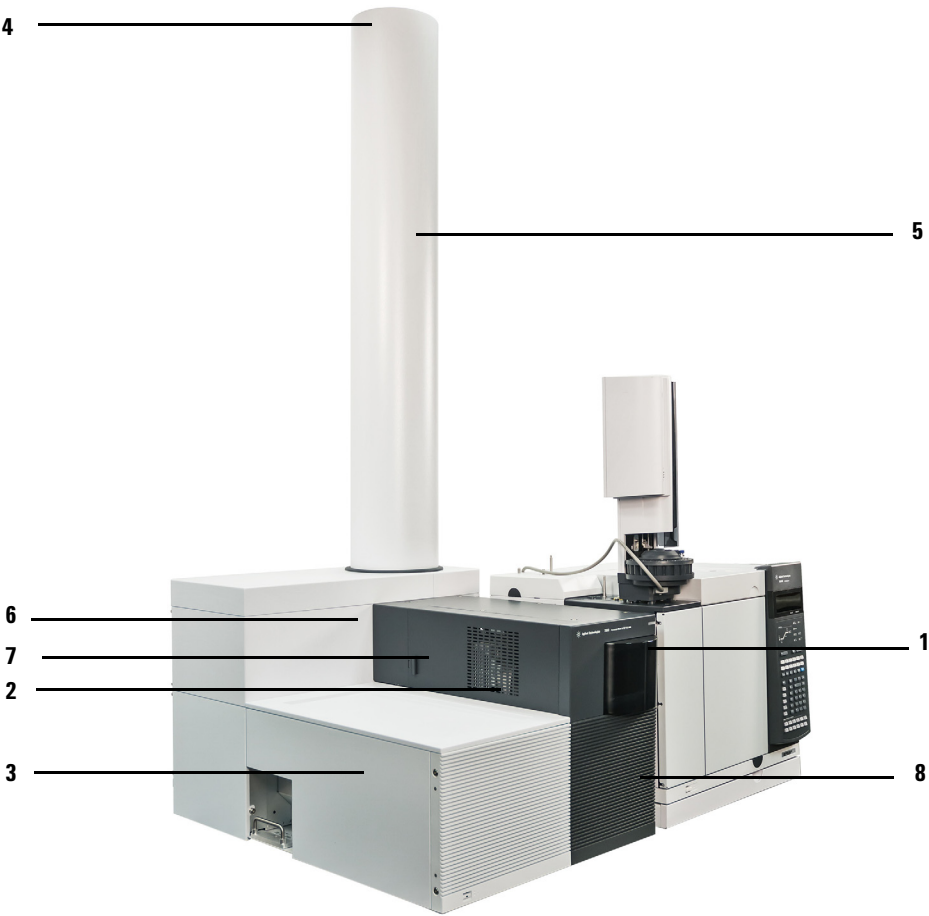


图 9 7250 Q-TOF 性能

- 1 LE-EI 离子源包括排斥极、离子体、高灵敏度提取透镜和灯丝。
- 2 质量分析器使用双曲面四极杆来优化离子传输和质谱分离度。
- 3 ADC 电子设备为低丰度样品提供高采样速率、改善的分离度、质量准确度和灵敏度。
- 4 双级离子镜通过延长离子飞行时间来改善飞行管中二阶时间聚焦，从而提高了质量分离度。
- 5 获得专利的 INVAR 飞行管比之前的型号长 50%。该飞行管是真空绝热的，可消除由于温度变化而产生的热质量漂移，从而提供较高的质量准确度和分离度。
- 6 模拟检测器 and 高速数据采集系统能够同时实现高分辨率和较宽的线性动态范围。
- 7 具有线性加速的高压碰撞池优化了 MS/MS 碎裂并消除色度干扰（即使停留时间极短）。小直径高频六极组件协助捕获和聚焦碎裂的离子。
- 8 整合了三个涡轮分子泵的真空系统在检测器之前就有效地消除了中性物质。

3 Agilent 7250 精确质量 Q-TOF 性能

7250 精确质量 Q-TOF 设计

www.agilent.com

© Agilent Technologies, Inc. 2017

第一版，2017 年 7 月



G7250-97003



Agilent Technologies