

# Agilent 240 离子阱 GC/MS

混合源用户指南



**Agilent Technologies**

# 声明

© Agilent Technologies, Inc. 2011

按照美国和国际版权法的规定，未经 Agilent Technologies, Inc. 事先同意和书面许可，不得以任何形式或采取任何手段（包括电子存储和检索或翻译成其他语言）复制本手册中的任何内容。

## 手册部件号

G3931-97004

## 版本

2011 年 5 月，第一版

美国印刷

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

## 安全声明

### 小心

**小心**事项表示存在危险。它表示在执行某个操作步骤或操作方法时必须加以注意；如果操作不当或没有遵守相应的规程，则可能会导致产品损坏或重要数据丢失。只有完全理解并符合指定的条件时，才可以忽略小心事项的要求继续进行操作。

---

### 警告

**“警告”**声明表示存在危险。它表示在执行某个操作步骤或操作方法时必须加以注意；如果操作不当或没有遵守相应的规程，则可能会导致人身伤亡。只有完全理解并符合指定的条件时，才可以忽略警告声明的要求继续进行操作。

---

# 目录

## 1 样品分析

- 概述 5
  - 查看反应离子 6
- 样品引入 7
  - 反应气的电离 7
  - 转移和捕获反应离子 8
  - 样品电离 8
  - 离子存储 9
  - 选择性考量 11
- 设置 CI 试剂 13
  - 安装甲烷 CI 13
  - 调整 CI 气流 13
- 采集数据 15
  - 激活一个方法 16
  - 注入单个样品 17
  - 使用样品列表进样 18
  - 监视运行状态 19

## 2 启动仪器

- 初始抽真空 21
  - 检查真空状态 22
  - 诊断测试 23
  - 设置系统温度 24
  - 启动和关闭 25
  - 诊断检查 27
  - 调整和调谐 27
  - 自动调谐 29

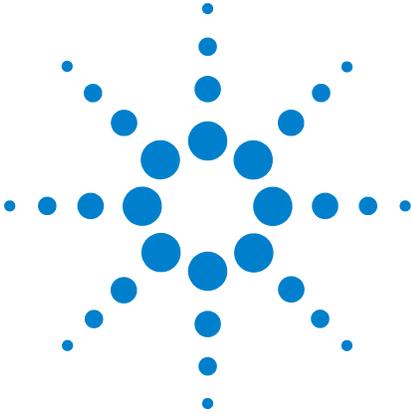
## 3 创建方法

- 扫描功能 33
- 使用向导创建新方法 35
  - 编辑方法段 39
  - 在手动控制中查看方法 47

## 4 模式转换

- 内源转换为混合源 51
- 外源转换为混合源 51

硬件更改的影响 52



# 1 样品分析

## 概述

混合源配置是 Agilent 240 离子阱 GC/MS 系统的三种操作配置之一。在混合源配置中，将通过反应气的电子轰击离子化 (EI) 在外源中产生反应离子。然后，这些反应离子将被提取到离子阱中，与从 GC 色谱柱洗脱的分析物发生反应。这些反应将产生分析物离子，这些离子保留在离子阱中。

这种技术的优点是避免离子分子与中性试剂发生反应，避免负离子从外源移到离子阱时丢失。

与 EI 相比，混合源 CI 是一种较软的电离技术。也就是说，混合源 CI 给样品分子传递的能量比 EI 少。因此，被电离的样品分子所产生的碎片较少，离子所预示的分析物分子量更有可能被观察到。除了分子量确认，混合源 CI 质谱图常常能够给出重要的结构信息，而这些信息从 EI 质谱图可能是无法得到的。

混合源模式需要外源电离选项、化学电离选项和安全芯片，但不需要任何特定的硬件。在混合源模式下，必须存在外源，并且必须安装传输线，才能使样品直接进入离子阱中。与其他配置相同，可以执行离子制备技术，包括选定离子存储 (SIS)，并使用可选的软件和设备执行串联质谱、自动方法开发 (AMD)、MS/MS、MS<sup>n</sup> 和多反应监视 (MRM)。有关详细信息，请参见《240 离子阱 GC/MS 软件操作帮助》。



## 1 样品分析

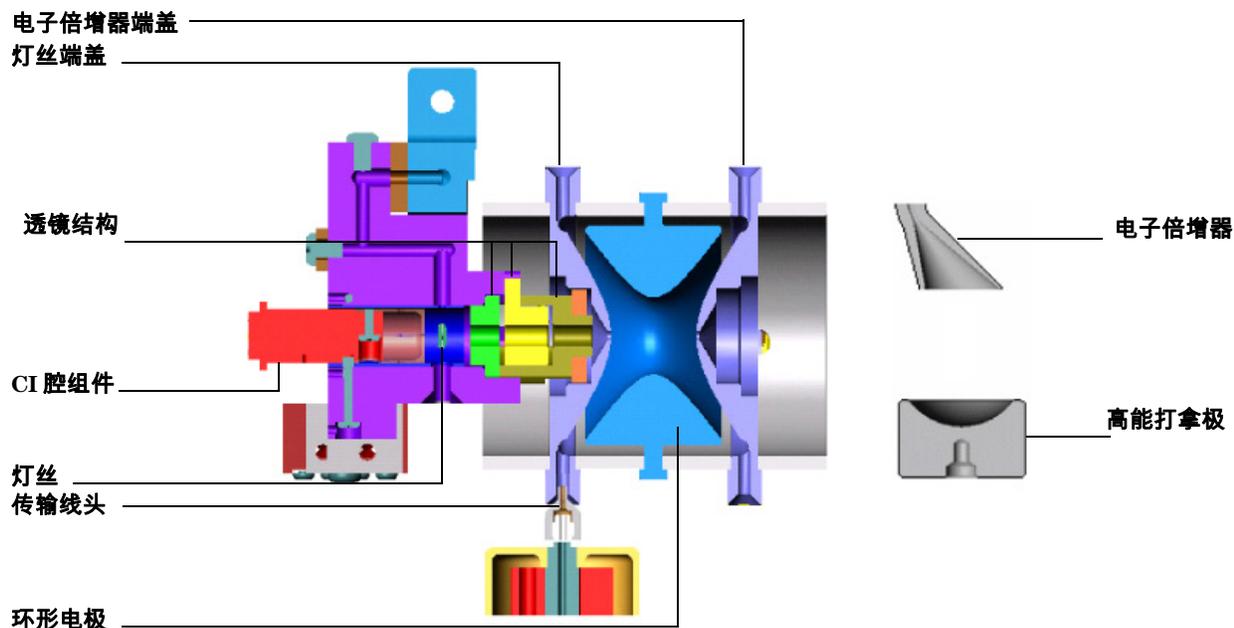
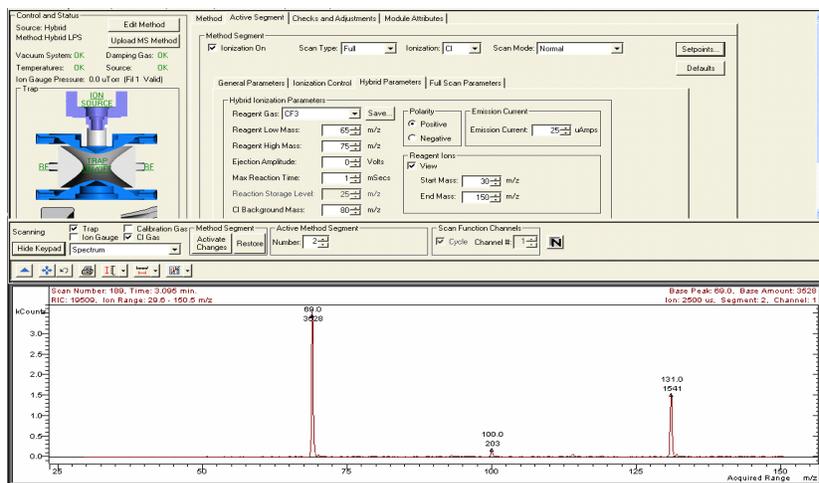


图 1 混合源电离配置的示意图

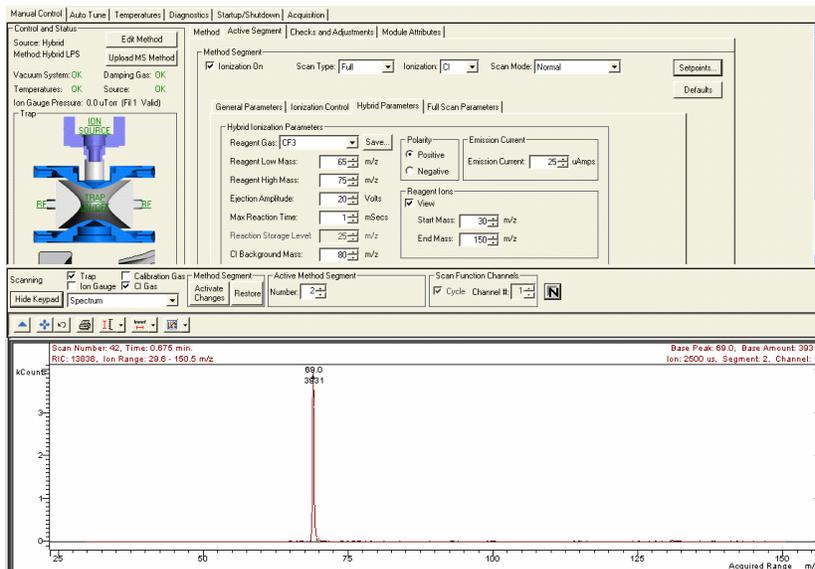
### 查看反应离子

使用“查看反应离子”来调谐单个反应离子的隔离(请参见下图)。在第一个图中，查看在反应离子开始和结束质量范围中的所有离子。

由于没有指定抛出幅度，因此可以查看该范围内的所有离子：



在下图中，抛出幅度设置为 20 V，因此可去除在 100 m/z 和 131 m/z 范围内的离子。



## 样品引入

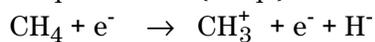
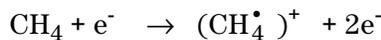
化合物通过传输线从 GC 色谱柱引入内离子源。

## 反应气的电离

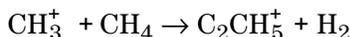
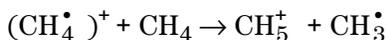
**正极化学电离 (PCI)** 反应气导入离子阱，然后对该气体进行 EI，以形成反应离子。反应离子然后与样品分子发生离子 - 分子反应，以形成样品分子的离子及其碎片。

反应离子的形成是一个复杂的过程。例如，将甲烷用作反应气时，反应气离子的形成过程如下：

第一步，甲烷被电离，形成两种主离子：

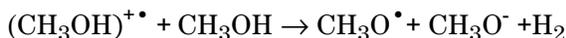
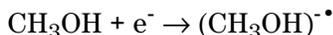


这些主离子随后快速反应以形成占支配地位的二级离子， $\text{CH}_5^+$  和  $\text{C}_2\text{CH}_5^+$ ：



在电子电离期间，在外部离子源中形成稳定的负离子。

例如，甲醇 CI 试剂形成  $m/z$  为 31 的稳定的负离子：



## 转移和捕获反应离子

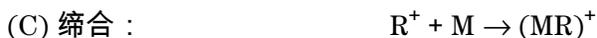
通过将极性相反的电压施加到离子源和离子阱之间的三个透镜，反应离子将被转移到离子阱。透镜电压对于混合源 PCI 为负极，对于混合源 NCI 为正极。透镜上的电压在“自动调谐”模式下进行调谐，以更好地将离子推向离子阱。施加在离子阱上的离子阱 DC 偏移电压将形成一个势阱，以捕获高于在 RF 存储水平确定的质量的所有离子。默认 RF 存储水平是 35u，因此只有超过此  $m/z$  的离子才会存储在离子阱中。因此，不会存储  $m/z$  17 和 29 的 CI 反应离子，只有 35u 以上的反应离子才会与分析物分子发生反应。这种选择反应离子的功能提高了混合源操作模式的可选择性。

## 样品电离

在第二步中，从 GC 色谱柱洗脱的样品分子将通过正极化学电离或负极化学电离在质谱仪中进行电离。

**正极化学电离：**在带正电荷的反应离子和 GC 分析物之间发生离子分子反应。

反应气离子与样品分子之间主要有四种类型的反应，这些反应是：



其中  $R^+$  是二级反应气离子，M 是中性样品分子。

对于使用甲烷进行的混合源 CI，质子转移 (A) 是主要的反应类型，缔合 (C) 是第二个经常被观察到的反应。在这两种情况下，所产生的偶电子离子常常是相对稳定的，经常可以观察到很强的 (M+1) 质子化分子或者 (M+29) 和 (M+41) 加合离子，即便相同组分的 EI 质谱图无法显示任何分子离子。甲烷是混合源配置中最有用的 PCI 反应气。

**负极化学电离：**带负电荷的低能量电子将附着到具有高电子亲和力的 GC 样品分子上。

甲烷在负极化学电离中的作用与在 PCI 中不同。除了对源中的甲烷进行电离以外，在该过程中，碰撞甲烷的电子还将其大部分能量转移到甲烷分子和离子中。如果源中的甲烷压力足够高，使得甲烷分子与电子之间发生许多碰撞，此能量最后将热能化的电子能量转移到小于 1 eV 的级别。当电子能量较低时，可能会附着到具有高电子亲和力的分子。

## 离子存储

在反应离子与分析物发生了反应后，分析物离子由施加在离子阱的环形电极上的 RF 场存储在离子阱腔中并稳定下来。在电离期间，此 RF 场的电压相对较低，这样便于存储整个所需质量范围内的离子。辅助氦气流将进入离子阱，缓冲离子运动，并使离子更加集中在离子阱的中心位置。将氦气用作缓冲气体是因为较重的气体会使质谱分离度变低。使用 1 毫升 / 分钟的流速。

### 离子制备

离子存储在离子阱中之后，就可以对其进行操控了。可以将波形组合施加于离子阱电极，以隔离或去除所形成的并存储在离子阱中的特定离子。

这些选项包括串联质谱 (MS/MS) 和选定离子存储 (SIS)，可以在进行质量分析之前对存储在离子阱中的离子执行这些选项。在 MS/MS 中，父离子将被隔离，然后通过氦缓冲气的碰撞来发生分解，以形成产物离子。在 SIS 中，施加共振波形，以将存储质量范围内不需要的离子抛出，而仅使用在相关质量范围内的离子来填充离子阱。离子制备方法的优点类似于其他样品制备方法，如降低噪声和增强选择性。

混合源配置可以有 SIS、MS/MS、MS<sup>n</sup> 和 MRM 等离子制备选项。SIS 包括在所有仪器中，而 MS/MS、MS<sup>n</sup> 和多反应监视 (MRM) 在安装 MS/MS 选项后才可用。

### 离子分析

存储的离子被施加在环形电极上的 RF 电压逐渐升高到某个高值。离子从低质量到高质量逐渐失去稳定状态，然后被抛出离子阱。施加在端盖电极上的辅助偶极电压和四极电压在此过程中可提高质量分离度。离子被抛出后将撞击高能打拿极，在电子倍增器上开始信号放大过程。

离子阱有一个最大存储容量，超过该容量，将会导致质量分离度和质谱图质量恶化。所产生的离子的数量与电离时间成比例：电离时间越长，产生的离子就越多。自动增益控制 (AGC) 功能可控制电离时间，使离子阱内离子的数目总处于最佳状态。

AGC 扫描功能由一个预扫描和最多六个分析扫描段组成。在预扫描中检测到的离子的数量用于计算分析扫描的电离时间。

质量大于由 RF 存储水平设置的选定值的所有离子将存储在离子阱中，而质量大于选定的高质量限值的离子将被施加在端盖上的波形去除。有关详细信息，请参见《240 离子阱 GC/MS 软件操作帮助》。

### 扫描离子以收集质谱图

混合源化学电离的扫描过程与电子电离的扫描过程相似。在执行了电离、捕获和离子制备步骤之后，离子被扫描出离子阱，到达高能打拿极和电子倍增器。将通过增加环形电极上的 RF 电压来实施质量扫描；将在用户指定的扫描范围内按低质量到高质量的顺序收集质谱图。从离子阱抛出的离子被吸引到高能打拿极上。在正离子模式下，电子从高能打拿极 (-10000 V 的电压) 上抛出，然后被推向电子倍增器。在负离子模式中，正离子从打拿极 (+10000 V 的电压) 抛出，然后被推向电子倍增器。信号被倍增器放大约  $10^5$  倍，通过一个积分器发送，以收集每个  $m/z$  的强度。MS 数据是以

采集质量范围内的每个  $m/z$  的离子 - 强度对的形式存储的。每次分析扫描都将存储一个完整的质谱图。在混合源 CI 模式中，有两种类型的质量扫描。首先，预扫描将计算在一个较短的固定电离时间内所形成的离子的数量。根据预扫描离子数进行的计算完成后，将根据 AGC 预扫描算法建议的电离时间形成离子，然后进行分析扫描。

### 谱库检索

240 MS 软件没有混合源 PCI 或 NCI 质谱图的谱库；然而，用户可以创建这些质谱图的谱库。有关创建谱库的详细信息，请参见《240 离子阱 GC/MS 软件操作帮助》。

## 选择性考量

混合源化学电离的一个传统优势是选择性较好。在混合源 PCI 中，如果用甲烷为 CI 气，碳氢化合物的响应情况很差。因此，如果要在有碳氢化合物污染的样品中找到目标化合物，采用甲烷 PCI 就比采用 EI 模式要容易得多。同样，负极 CI 仅对具有高电子亲和力的种类（如卤化物）有较好的响应；其他类型的种类的化学背景甚至不会在色谱图中显示出来。

正因为有这些选择性的考量，在方法开发期间多花费一些时间，采用 MS 系统中不同的电离和离子制备选项是十分值得去尝试的。

### 使用混合源模式获取更多信息

对于许多种类，分子离子会发生许多单分子分裂，因此质谱图中只有很少的强度或没有强度可以确定分子质量。可通过检查 NIST 质

## 1 样品分析

谱库来确认这一点。在尝试识别未知种类时，选择反应离子的能力可以促使发生高选择性的反应离子 / 分析物反应，以帮助确定分析物的分子量和同分异构配置。

## 设置 CI 试剂

虽然可以在混合源配置中使用多个液体和气体试剂，但甲烷是最佳选择。诸如甲醇和乙腈之类的液体试剂对混合源正极化学电离 PCI 中的大部分分析物产生的响应较弱。

### 安装甲烷 CI

有关安装 CI 气体的完整详细信息，请参见《240 离子阱 GC/MS 硬件操作手册》中的“安装 CI 反应气”部分。

要安装气体试剂，请执行以下操作：

- 1 使用 50 毫升 / 分钟限流器将供气瓶的调节器连接到仪器背面。
- 2 打开甲烷气瓶，将调节阀的第二级压力设置为 20 psi。
- 3 有关详细信息，请参见《240 离子阱 GC/MS 硬件操作手册》。

### 调整 CI 气流

- 1 打开“手动控制”中的“检查和调整”选项卡对话框。
- 2 单击 **CI 气体调整**，然后单击**开始**按钮。
- 3 使用 240 MS 前门内侧的 CI 气体调节阀。顺时针转动旋钮可增大气流，逆时针转动可减小气流。其目的是将离子规压力设置在 70 至 100  $\mu$ Torr 范围内。调整气体，直到调整结果为“良好”。

## 1 样品分析

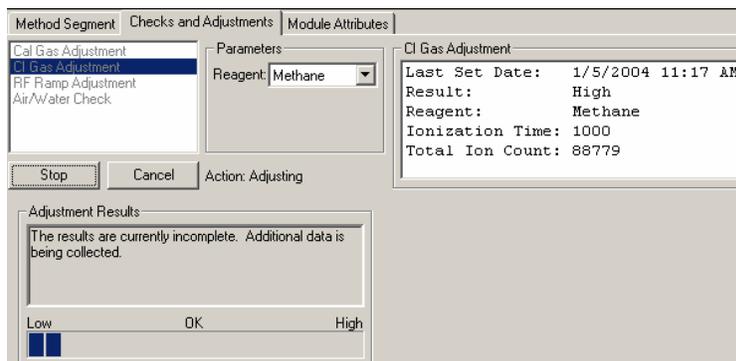


图 2

## 采集数据

单击**开始采集**以开始运行。如果开始一个分析，而此时仪器正处于另一模式下，软件将自动将 MS 模块转到“采集”模式。

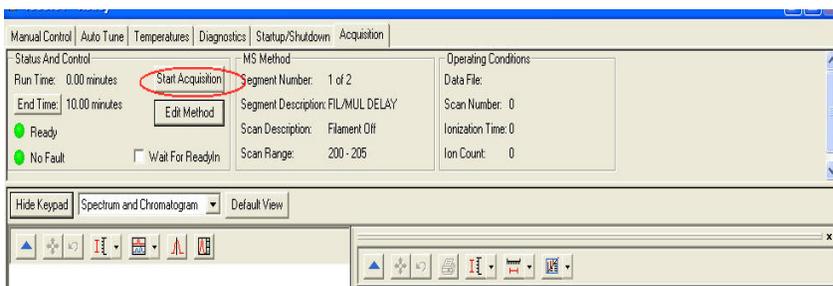


图 3

如果 GC 未就绪，则会在屏幕顶部显示“未就绪”消息。在 GC 和自动进样器变为就绪状态后，“未就绪”将改为“就绪”。要确定各个部件的就绪状态，可转到 Windows 下方的顶部下拉菜单，查看 240 MS、7890 GC 和进样器模块的状态。各个部件就绪之后，就可以开始分析了。

分析可以运行单个样品或者采用自动序列运行一批样品。

要运行单个样品，请执行以下操作：

- 要在手动模式下运行，请参见第 17 页上的“[注入单个样品](#)”
- 要在自动模式下运行，请参见第 18 页上的“[使用样品列表进样](#)”

所用的单个样品和样品列表均可以从 QuickStart 进行。有关使用 QuickStart 的详细信息，请参见《240 离子阱 GC/MS 软件操作帮助》。

### 状态和控制

在采集开始之前，“状态和控制”区域将如下图所示。

- “运行时间”为 0.00 分钟。
- “结束时间”是当前活动方法中为 240 MS 模块指定的运行长度。
- 就绪和无故障灯是绿色。

可以单击“开始采集”按钮以越过自动运行，在系统变为“就绪”之前启动运行事件。但是，按照该方式启动的运行，其文件名将命名为 4000.x.sms，而不是在自动运行中所指定的文件名称。

单击“编辑方法”按钮以打开“方法编辑器”并修改方法。保存所做的更改并返回到系统控制之后，软件将提示您重新激活方法。

更改 MS 模块的结束时间不会更改 GC 结束时间。必须从 Windows 菜单访问 GC 模块，然后单独更改 GC 结束时间。

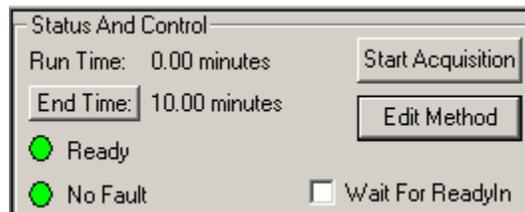


图 4

### 激活一个方法

- 1 单击文件菜单。
- 2 单击激活方法。

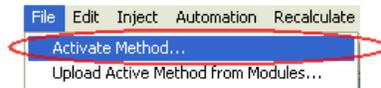


图 5

- 3 通过以下方法选择一个方法
  - 单击最近使用的文件以显示最近使用的八个方法。
  - 从文件夹中选择了方法后单击打开。

## 注入单个样品

- 1 单击“进样”菜单中的“注入单个样品”。

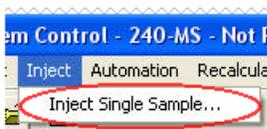


图 6

- 2 当“注入单个样品”窗口打开后，执行以下操作：
  - 输入样品名称。
  - 如果配置了自动进样器，则输入样品瓶的样品瓶号。
  - 检查以确认进样量和所使用的进样器是正确的。
  - 单击**默认值**，以更改任何参数的默认值。
  - 单击**数据文件**以创建包含更多信息（如日期和时间）的名称，或更改数据文件存储的目录。

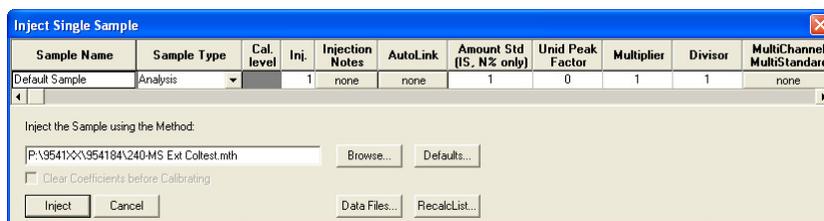


图 7

- 3 单击**进样**以采集数据。
  - 如果 MS 未处于“采集”模式下，它将自动变为该模式。
  - 如果自动进样器正在进样，它将在仪器模块变为“就绪”后开始进样。
  - 如果要进行手动进样，则等待“系统控制”标题栏中显示“正在等待样品进样”，并且“系统控制”工具栏右侧的黄色“等待”灯将闪烁。然后注入样品。



图 8

### 使用样品列表进样

可以在“自动文件编辑器”或“系统控制”中创建并编辑样品列表。

要从“系统控制”编辑样品列表并注入多个样品，请执行以下操作：

- 1 从“文件”菜单中单击“新建样品列表”或“打开样品列表”。

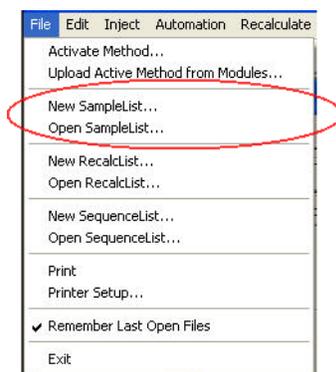


图 9

- 2 将打开样品列表的“样品列表”窗口。它包含特定于所配置的自动进样器的区域。请参见下图。

- 使用鼠标左键拖动电子表格列的边框，更改电子表格列大小。
- 使用鼠标右键单击列标题可显示格式设置选项。表格滚动到右侧时，“样品名称”列不会滚动，便于查看为其输入其他参数的样品。
- 单击添加可添加其他样品。输入所有样品的名称、样品类型和样品瓶号。

- 3 单击左下角的开始，启动样品列表。

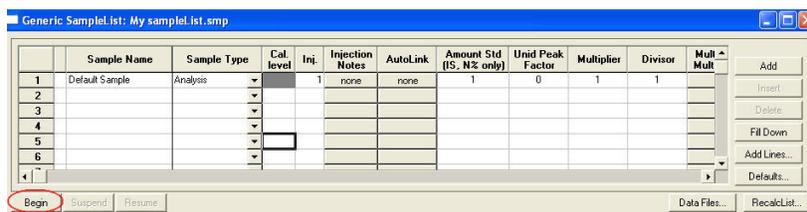


图 10

## 监视运行状态

可在仪器窗口中监视运行状态。“状态和控制”窗口以及工具栏将显示运行状态。

可在“系统控制”中监视色谱图和质谱图，或单击色谱图工具栏中最右边的按钮以转换到“MS 数据查看”，可以在采集数据文件的同时执行谱库检索等操作。

有关数据采集功能的详细信息，请参见《240 离子阱 GC/MS 软件操作帮助》中的“采集 GC/MS 数据”部分。

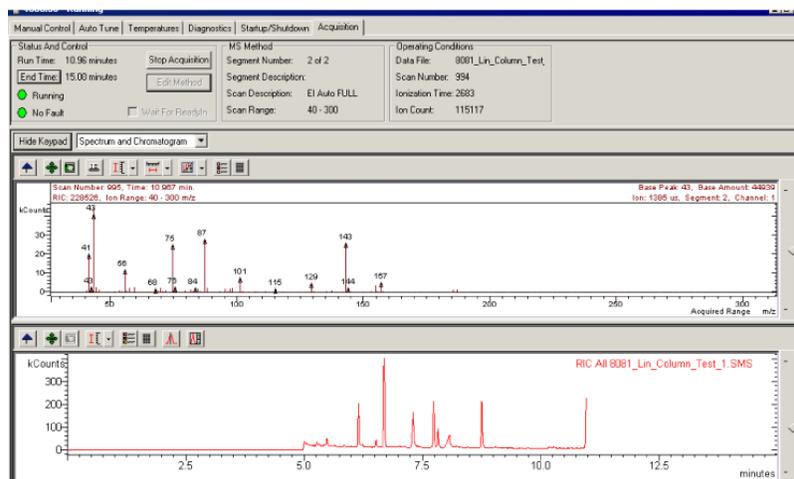
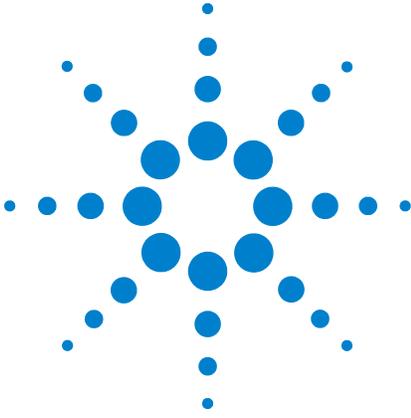


图 11

## 1 样品分析



## 2 启动仪器

### 初始抽真空

检查以下内容：

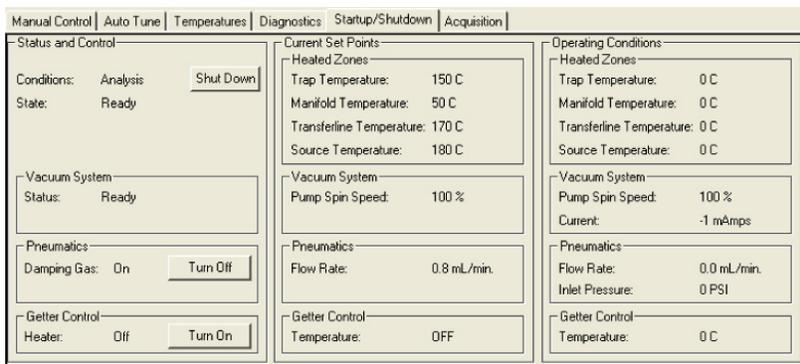
- 确认真空连接没有泄漏
- 确认传输线已安放在离子阱中
- 确认按顺时针关闭放空阀
- 确认色谱柱没有破裂

打开主电源开关；低真空泵应当在 10 到 20 秒之内停止发出咯咯声。

如果泵继续发出咯咯声，则执行以下操作：

- 1 确认质量分析器组件已正确安放在真空腔上（应当没有缝隙）。
- 2 确认传输线已安放在离子阱中。
- 3 确认放空阀已密封。

打开**系统控制**，然后显示**启动 / 关闭**页面。



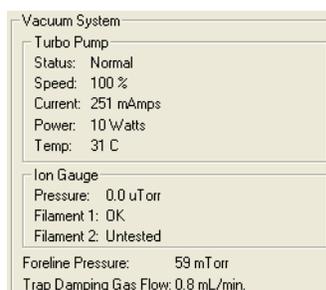
## 检查真空状态

真空读数提供在抽真空之后（以及操作期间）有关 MS 的许多信息。表 1 显示了 240 MS 在内源模式下典型的操作范围。

**表 1 外源模式下典型的操作范围**

速度	100%
电流	200 到 300 mAmps
功率	9 至 13 瓦
离子规压力	<20 $\mu$ Torr
低真空管道	< 50 mTorr

如果“泵的转速”没有稳定增加，表明系统可能有泄漏。较大的泄漏可能会使涡轮分子泵的速度低于 100%。如果在泵速达到 100% 后泵电流增大，或离子规压力增大，则表明有小的泄漏（请参见“诊断”）。可通过观察离子规读数中的变化来诊断小的泄漏，并使用方法 Service.mth 中的泄漏检查部分找出泄漏的具体位置。有关泄漏故障诊断的详细信息，请参见《240 GC/MS 离子阱硬件操作手册》中的“故障诊断”部分。



Vacuum System	
Turbo Pump	
Status:	Normal
Speed:	100 %
Current:	251 mAmps
Power:	10 Watts
Temp:	31 C
Ion Gauge	
Pressure:	0.0 $\mu$ Torr
Filament 1:	OK
Filament 2:	Untested
Foreline Pressure:	59 mTorr
Trap Damping Gas Flow:	0.8 mL/min.

## 启动阻尼气流量

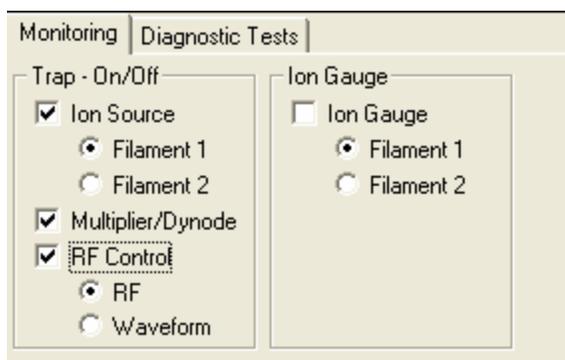
增加阻尼气可能会提高灵敏度，也可能不会。在没有阻尼气的情况下启动，然后将气流增加到 0.5 毫升 / 分钟，确定灵敏度是否提高。

当涡轮分子泵的转速达到 100% 时，打开阻尼气和采集器。气流打开后，可在对话框右侧的“操作条件”区域中检查速率。缓冲气流是保持质谱分离度所必需的；氦气也有助于捕获从外源进入离子阱的离子。尽管依赖于氦气流速的捕获效率和仪器灵敏度与化合物相关，但可将初始流速设置为 3 到 4 毫升 / 分钟。

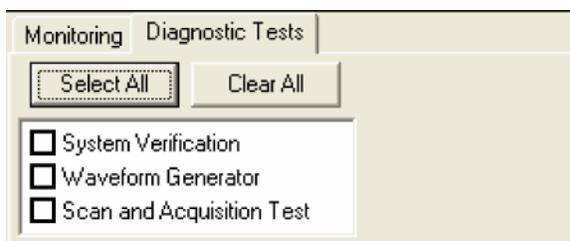
可在“模块属性”选项卡中设置氦缓冲气流速。

## 诊断测试

使用“监视”选项卡监视仪器的当前状态。可监视真空系统、电子倍增器、波形系统、温度和离子源。



使用“诊断”选项卡在 240 MS 上执行硬件检查。有关诊断测试的详细信息，请参见《240 GC/MS 离子阱软件操作手册》中的“诊断”部分。有关诊断测试的详细信息，请参见《240 GC/MS 离子阱软件操作手册》中的“诊断”部分。



## 设置系统温度

### 分析温度

离子阱温度对于在混合源配置中进行的分析来说很重要，因为此温度必须足够高才能防止分析物在从 GC 色谱柱洗脱到离子阱中时发生冷凝。

更改源温度只需要几分钟的时间。然而，源温度变化可能对透镜调谐和质量校正产生细微的影响。在达到所需的源温度后应立即执行质量校正和离子阱功能校正，然后在数小时后或在第二天开始时再次进行校正。

设置传输线温度，使 GC 色谱柱柱箱与 MS 之间没有冷点存在。将传输线温度设置为比活动方法的最高色谱柱温度低 20 °C 比较合适。

默认的真空腔温度的典型值为 50 °C，可消除室温的变化可能对系统造成的不良影响。

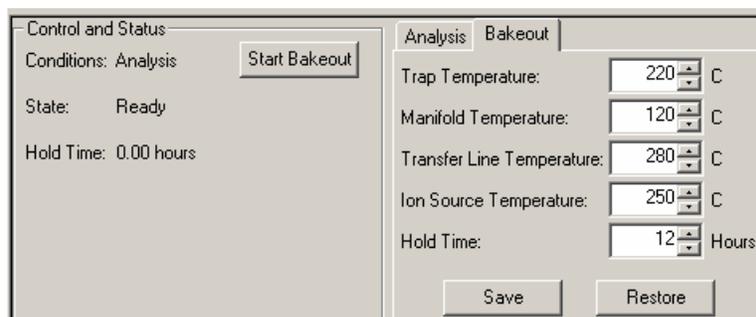
### 系统烘烤

要将 240 MS 放空时在真空腔上所吸收的水分去除掉，可从“系统控制”中的“温度”选项卡执行烘烤。

在运行重基质样品（环境或生物提取）之后，烘烤还可以从 MS 去除化学背景。

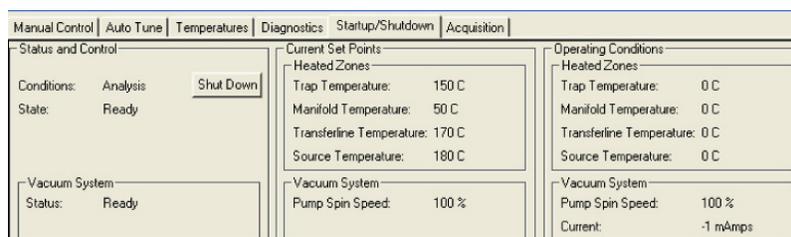
下图显示了典型的烘烤设置。烘烤开始时，温度将升高到在“烘烤”选项卡对话框中设置的值。“控制和状态”区域中的“保留时间”将减小，直到烘烤完成。系统温度将返回到在“分析”选项卡中设置的值。烘烤完成后至少等待 2 小时，然后才能进行自动调谐或运行 240 MS，这样可以使所有温度区域完全达到平衡状态。

传输线温度不能超过色谱柱的最高恒温温度。



## 启动和关闭

使用**启动 / 关闭**可安全有序的方式启动或关闭系统。

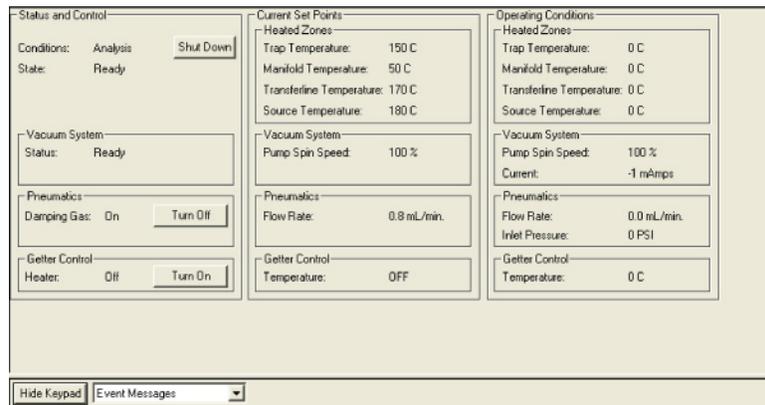


## 启动系统

首次打开系统时，“系统控制”在“启动 / 关闭”模式下工作。在系统启动期间，可以在**操作条件**区域的涡轮分子泵速中观察到速度的增加情况。软件将锁定在“启动 / 关闭”模式，直到泵速达到 100%。还可以在**操作条件**部分中看到加热区的温度读数的增加情况。

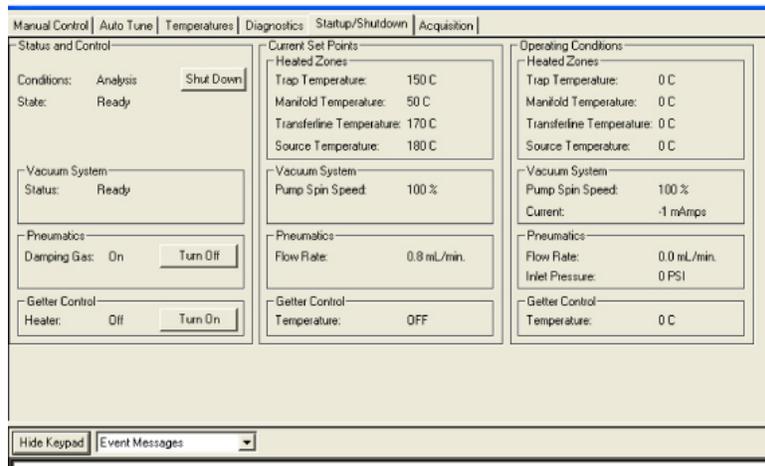
泵速在合理的时间内达不到 100% 表明真空系统有泄漏，应采取措施解决泄漏问题。有关详细信息，请参见《240 GC/MS 离子阱硬件操作手册》中相应的“故障故障”部分。

## 2 启动仪器



### 关闭系统

要关闭 240 MS，可单击屏幕左上角的关闭按钮。加热器将关闭，涡轮分子泵的转速将逐渐降低到全速的 35%。在下图中，已单击了关闭。请注意，涡轮分子泵的转速将随着温度的降低而降低。



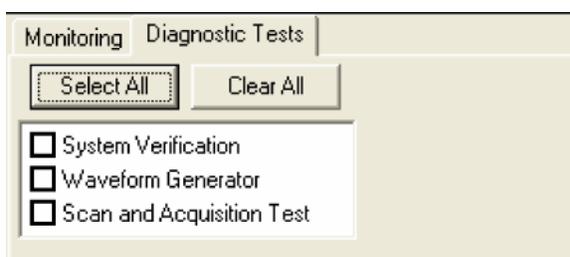
要在关闭系统后重新启动它，可单击屏幕左侧的启动按钮。泵将重启，加热器将打开。

当所有温度区域都冷却到 80 °C 以下时，将系统后面的主电源开关转到“关闭”位置。使用前面板上的放空阀手动放空系统至少 5 分钟。

在将质量分析器组件从真空腔真空系统中提出来之前，应收回传输线。否则，可能会损坏传输线端头和离子阱组件。

## 诊断检查

当涡轮分子泵的转速达到 100% 后，就可以进行正常操作了。通过运行“诊断”模式的“诊断测试”选项卡对话中的所有例程来检查仪器是否有问题。单击**全选**按钮，然后单击左侧的“控制和状态”区域中的**开始诊断**按钮。如果测试失败，请参见《240 GC/MS 硬件操作手册》中的“故障诊断”相关部分。



## 调整和调谐

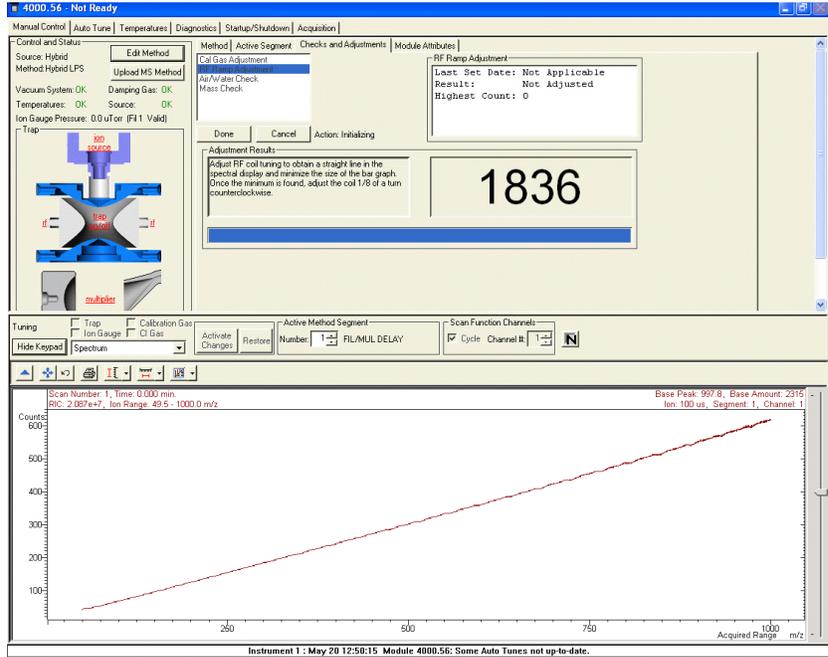
### RF 调谐

在执行以下任意操作后，在“手动控制”的“检查和调整”选项卡对话框中调整 RF 调谐：

- 执行 MS 维护。
- 更换质量分析器组件。
- 更改 MS 配置。

### RF 阶升调整

- 1 单击“手动控制”中的“检查和调整”选项卡中的“RF 阶升调整”。
- 2 单击**开始**。
- 3 用一字螺丝刀转动 240 MS 前门内侧的 RF 调整螺丝，顺时针或逆时针转动，直到调谐显示屏显示一条直线，并且强度为最小值。“调整结果”区域中的状态栏应刚好在“正常”下方。

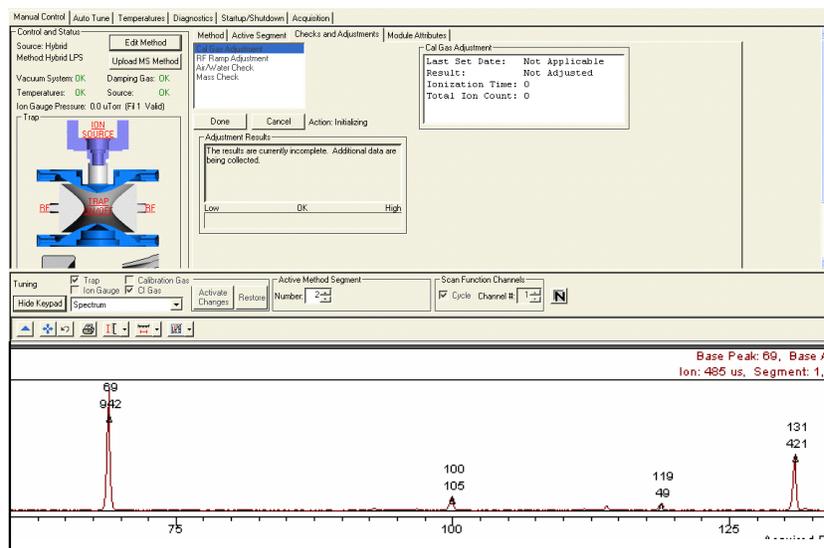


### 校正气体调整

在执行自动调谐过程之前，检查全氟三丁胺（PFTBA 或 FC-43）校正气体。

要调整校正气体，请执行以下操作：

- 1 单击“手动控制”中的“检查和调整”选项卡中的“校正气体调整”。
- 2 转动 240 MS 前门内侧的校正气体阀，顺时针转动可减小气流，逆时针转动可增大气流。调整流量，使“调整结果”区域中的状态栏显示“正常”。



## CI 气体调整

在混合源化学电离 (CI) 模式中采集数据之前，应调整 CI 反应气压力。有关如何设置甲烷 CI 气体的详细信息可在第 13 页上的“[设置 CI 试剂](#)”部分中找到。

## 空气 / 水检查

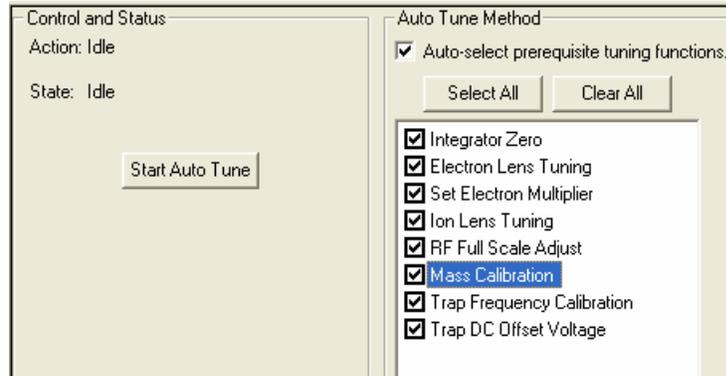
空气泄漏以及需要烘烤系统这两个因素会导致系统中空气或水的压力变得过高，从而造成系统性能变差。此例程提供空气和水含量的信息。

空气 / 水检查使用使增益达到  $10^5$  的电子倍增器电压，而不是手动设置。如果更换了电子倍增器，应在执行空气 / 水检查之前对电子倍增器进行自动调谐。

## 自动调谐

根据不同的配置和设置，可使用不同的自动调谐例程。在首次设置仪器时，并且只要执行了重大的维护操作，都应执行自动调谐。此外，只要温度或 RF 调整发生了变化，都应执行质量校正和离子阱频率校正。

无论在 EI 模式还是在混合源 CI 模式中，自动调谐的操作方式都是相同的；不需要对混合源 CI 运行其他自动设置、调谐和校正程序。



### 积分器归零

当灯丝关闭时，积分器归零可获取来自积分器电路的信号电平的平均值。当灯丝关闭时，来自此电路的主要信号源是电子噪声。将调整积分器归零，使电子噪声不会从离子阱产生虚假离子和离子，以避免撞击倍增器而形成可测量的信号。

### 设置电子倍增器

设置电子倍增器将确定两种设置，一种是使倍增器增益达到约  $10^5$  时所需的倍增器电压，另一种是电子倍增器电压增加以获得最佳峰强度和分离度。

### 电子透镜调谐

电子透镜调谐包括在打开或关闭透镜后立即测量发射电流的瞬态行为。如果透镜不平衡，发射电流将立即发生变化，并与不平衡状态成比例。如果平衡在 200 到 300  $\mu\text{A}$  范围之外，该算法将通过一次更改四个变量中的一个变量的值来搜索最佳值。如果未找到用于透镜调谐的最佳电压设置，自动调谐将生成一条错误消息，并恢复仪器中的最后的值。

单击“电子透镜调谐”框后，将显示另外的“调谐期间打开 CI 气流”选项。对于混合源模式中的 CI 方法，必须在 CI 推杆（CI 腔）正确到位以及 CI 气体打开的情况下调谐电子 / 推斥极透镜。在执行此调谐功能之前，用户必须在“手动控制”中调整 CI 气流。

## 离子透镜调谐

离子透镜系统由三个透镜（透镜 1、2 和 3）组成。可使用  $m/z$  为 131 和 414 的校正气体离子来调谐这些透镜。将根据两个离子的加权强度来确定最合适的电压。低质量离子和高质量离子的传输在此重复过程中作为透镜电压的功能被监视。

## RF 满量程调整

RF 满量程调整可设置满量程调整电位计，以便为校正气体质谱图中的高质量离子指定正确的质量。可通过执行质量校正和离子阱频率校正来设置 RF 满量程调整。

## 质量校正

质量校正可定位  $m/z$  为 69、131、264、414、464 和 614 的 PFTBA 校正气体离子并正确指定其质量。

离子阱温度变化可使质量校正轴发生位移；**在离子阱温度至少稳定两小时之前，不要运行此过程。**离子源温度变化后，还可能对质量指定产生细微的影响。

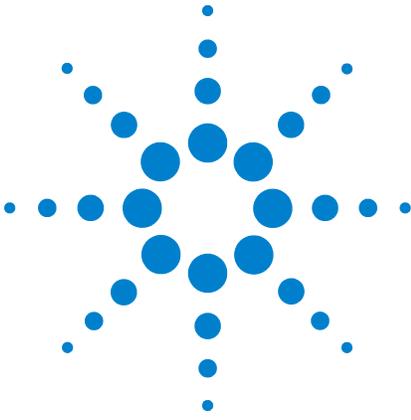
## 离子阱频率校正

完成质量校正后，可执行离子阱频率校正。此校正过程可确定离子制备方法（如 MS/MS 和 SIS）所需的参数。这些参数还可以帮助隔离要在全扫描采集中获得的离子的范围。运行该例程需要几分钟。

## 离子阱 DC 偏移电压

调整离子阱 DC 偏移以优化校正气体中  $m/z$  414 的离子信号。此参数的最佳值可确保获得较好的高质量灵敏度。

## 2 启动仪器



## 3 创建方法

### 扫描功能

在混合源 CI 配置中，外离子源已安装，而传输线将样品导向离子阱。CI 反应离子是在外源中产生的，只有选定的反应离子才会存储在离子阱中。这些被捕获的反应离子在进入离子阱时与样品分子发生反应，通过离子分子反应形成 CI 产物离子。可对混合源 CI 使用正电荷反应离子或负电荷反应离子。

离子阱在脉冲模式下工作。反应离子是在电离脉冲期间产生的，并且在反应期间被消耗，形成分析物离子。分析物离子的数量取决于分析物的浓度、初始反应离子强度和反应时间。

可使用 AGC 预扫描的结果对空间电荷进行控制，以计算分析扫描的电离时间和反应时间。因为质谱强度与样品浓度和反应时间成比例，所以可以获得线性校正曲线。

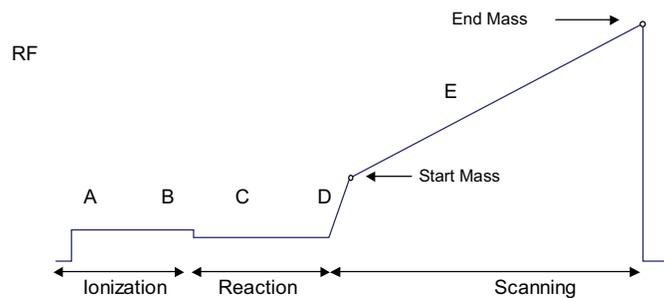


图 12 混合源 CI 扫描功能（仅限分析扫描）

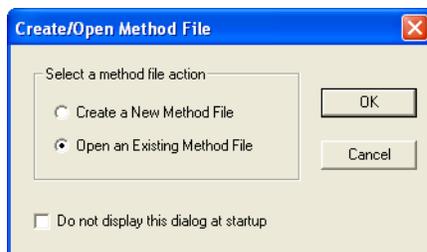
在混合源 CI 分析扫描期间，将进行以下步骤：

- a 反应气在预扫描确定的时间长度内进行电离。
- b 选定的反应离子将存储在离子阱中。通过在电离和反应期间之间施加宽带波形，可以将质量超过选定试剂高质量的离子抛出去。
- c 反应气离子与样品分子发生反应，形成样品离子。（反应时间由预扫描决定。）
- d 反应离子被抛出。
- e 采集样品离子的混合源 CI 质谱图。

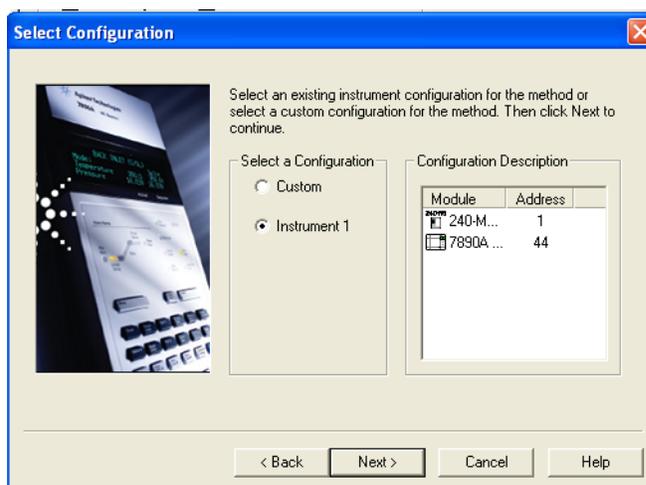
可以将电离和反应存储 RF 设置为相同级别，也可以设置为不同级别。

## 使用向导创建新方法

- 1 单击“工作站”工具栏上的**方法编辑器**图标。
- 2 单击**创建新方法文件**。向导将指导您构建此新方法。如果不希望再次看到此消息，可选中**启动时不显示此对话框**。

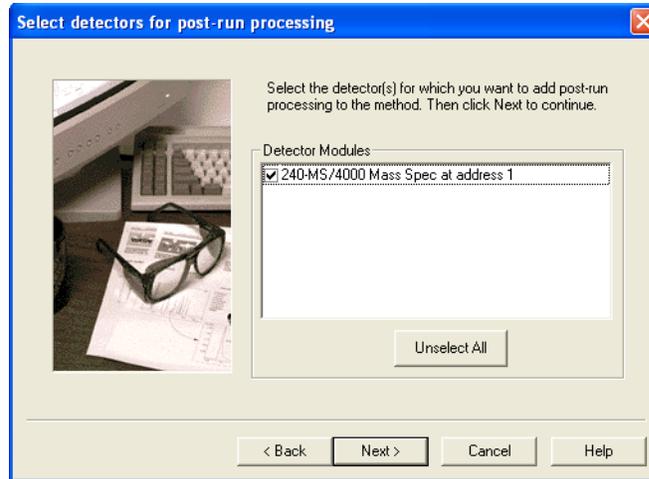


- 3 选择**仪器 1**，然后单击**下一步**。使用“定制”配置在远离仪器的 PC 上创建方法

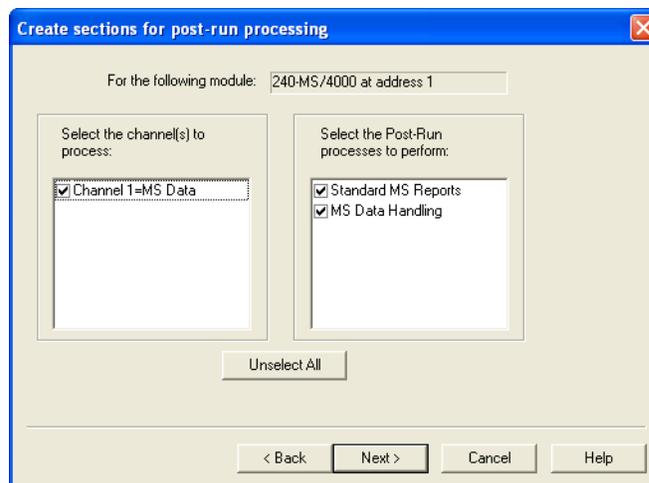


### 3 创建方法

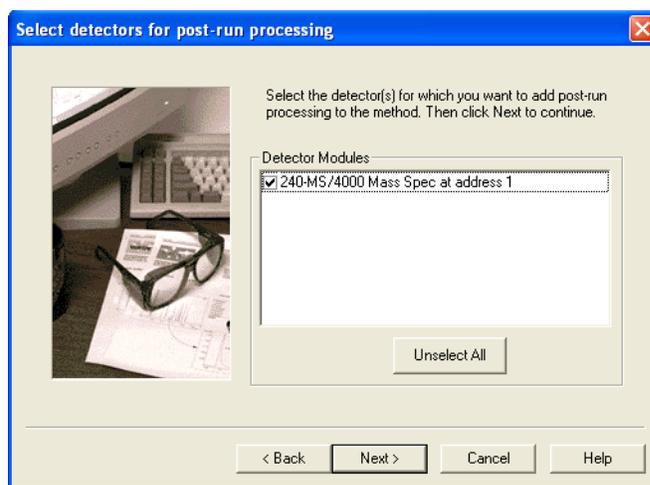
- 4 选择用于进行后运行处理的检测器，然后单击下一步。



- 5 为每个检测器选择进行后运行处理的数据通道和类型，然后单击下一步显示下一个检测器。



- 6 单击完成添加该方法。向导将创建一个方法，其中包含控制硬件、收集数据以及执行指定的后运行处理时所需的所有部分。该方法包含所有参数的默认值。有关数据处理和报告的信息，请参见《MS 工作站软件参考手册》。



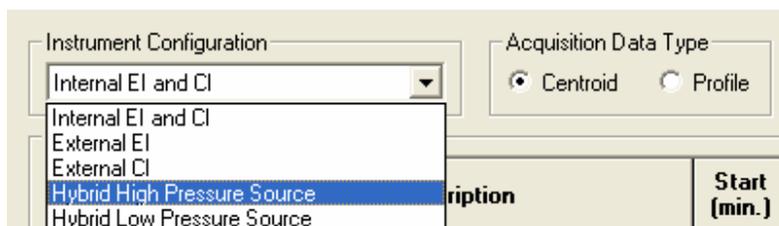
方法包含以下部分：7890 GC 控制、240 MS 控制、标准 MS 报告和 MS 数据处理。

### 为方法命名

- 1 在文件菜单中，单击另存为。
- 2 为方法输入一个名称。
- 3 选择保存方法的文件夹。
- 4 单击保存。

### 240 MS 仪器配置

配置决定了用于进行数据采集的电离模式。在混合源模式中，配置是化学电离 (CI)。可从 MS 方法编辑器左上角的下拉列表框选择选项，以设置仪器配置。



### 混合源配置选项

混合源方法只能在正离子或负离子 CI 模式 (PCI 或 NCI) 中执行，除非运行的自动调谐方法需要 EI 模式。对于这两种方法，CI 反应离子在外离子源中形成，然后被提取到离子阱中，与从 GC 色谱柱洗脱出来的化合物发生反应。请注意选择菜单中的“混合源 HPS”和“混合源 LPS”选项。混合源 HPS (高压力源) 是通过将 CI 腔插入离子源中来执行的，而 LPS (低压力源) 选项是在 EI 源中执行的。

### 选择采集数据类型

棒状图数据是默认的采集数据类型。只有采用棒状图数据才能够进行数据处理、谱库检索和质谱图比较。来自检测器的模拟信号将发送到数模转换器。软件可确定数字化离子信号的重力中心，即质心。软件可根据数字化离子信号创建“棒状”质谱图。

峰状图数据主要用于进行诊断。峰状图文件也是棒状图文件的大约 10 倍，但它们可在采集之后转换为棒状图。

峰状图数据采集的频率是每  $m/z$  10 个点，显示的峰与色谱图类似。这种显示便于观察到响应值的真实分布情况，以便确定是否能够达到适当的分离度。

## 编辑色谱时间段

使用色谱时间段表可对分析条件进行时间编程，以便在分析中在每个时间段中获得最好的结果。最多可以创建 250 个时间段，运行时间长度最长可达 650 分钟。默认情况下，在运行开始时有一个灯丝 / 倍增器延迟段，这样系统在色谱溶剂洗脱期间不会太紧张。在该段之后，可以用单个分析段采集全扫描中的质谱图。然而，用户可以对采集质量范围等变量进行定制，为单个分析物插入 MS/MS 段，并用别的方法设置仪器以获得每个分析物的最佳数据。

	Segment Description	Start (min.)	End (min.)	Scan Description
1	FIL/MUL DELAY	0.00	3.00	Filament Off
2	Full-scan for early compounds	3.00	10.00	El Auto - Full
3	MS/MS for compound 14	10.00	11.00	El Auto - MS/MS
4	Full scan again	11.00	19.00	El Auto - Full
5	MS/MS for compound 22	19.00	20.00	El Auto - MS/MS
6				

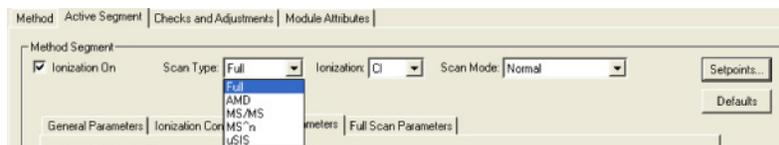
添加或插入段时，前面的段中的所有参数将被复制到新创建的段中。双击某个区域可编辑段的“段说明”、“开始时间”或“结束时间”。

## 编辑方法段

本节介绍混合源 CI 方法的编辑参数。有关执行混合源 CI 的详细信息，请参见《4000 GC/MS 软件操作手册》中的“构建 GC/MS 方法 - 混合源 PCI 和 NCI”部分。

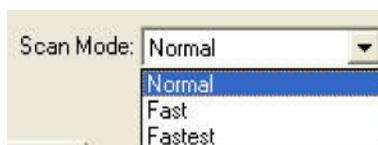
## 扫描功能设置

从菜单中选择“扫描类型”。在混合源配置中，CI 是“电离”菜单中的唯一选项。



240 MS 有三种扫描模式。默认扫描模式是正常模式。

- **正常**：此扫描模式使用自动增益控制模式中的预扫描来确定最佳电离时间，然后以 5000 u/sec 的速度扫描离子以收集质谱图。
- **快速**：此扫描模式也使用自动增益控制模式中的预扫描来确定最佳电离时间，但以 10000 u/sec 的速度扫描离子以收集质谱图。
- **最高速度**：此扫描模式使用**无预扫描**，并以 10000 u/sec 的速度扫描离子以收集质谱图。此模式仅在全扫描类型中可用。



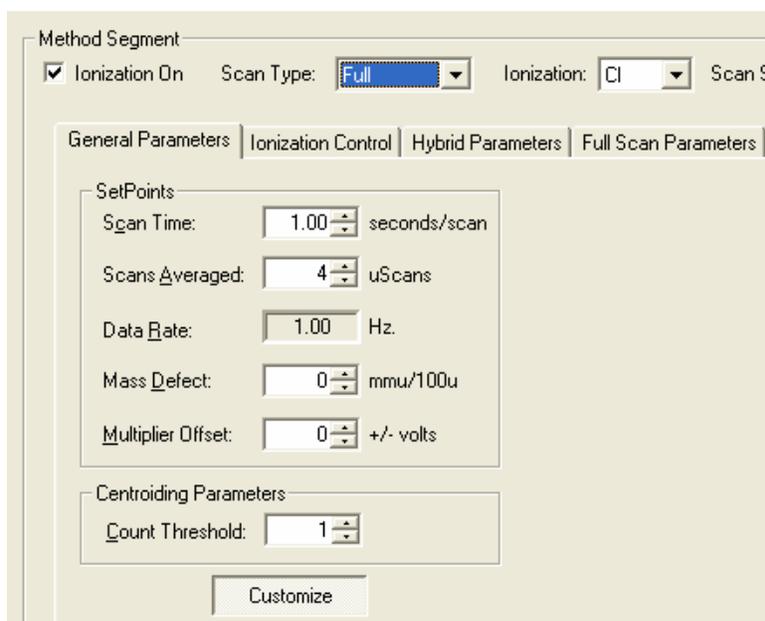
### “常规参数”选项卡

扫描时间、平均扫描次数和数据速率是相互关联的。当调整扫描时间时，平均扫描次数将更新，反之亦然。要设置扫描时间，可设置质量范围，然后将平均扫描次数更改为 3。平均扫描次数为 3 可以满足较高的色谱数据速率与较好的谱图平均这两者的要求。

质量亏损的作用是对原子（或者离子）的标称质量数与其实际质量数之间的差别进行系统矫正。其重要性在于，NIST 谱库报告的分子量仅仅取最接近的整数质量单位。MS 工作站软件必须决定对哪个质量指定测量的强度。如果离子的实际质量数正巧落在整质量数之间的分界线上，软件就可能错误地分配质量数。这种情况往往容易发生在分子量较高的分子上，因为多个原子的质量亏损可能会加在一起产生相当大的质量亏损。例如， $C_2Br_6$  最轻的同位素形式的质量数为 497.51002，可能很容易地被指定为 497 或 498。

倍增器偏移可在相对于当前倍增器设置的 300V 范围内调整 EM 电压。当前倍增器设置是在“手动控制”中的“模块属性”选项卡对话框中设置的（通常是自动调谐的  $10^5$  增益值）。有时候，在增大倍增器电压时，可以得到更好的灵敏度，特别是在 MS/MS 技术中。请注意，该调整可以针对每个分段进行。

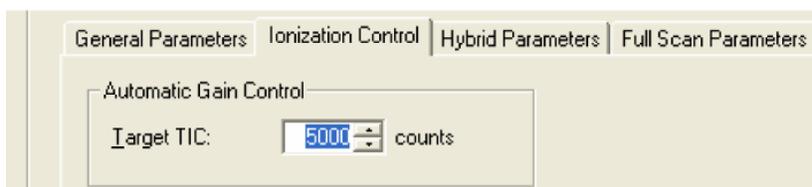
计数阈值通常为 1；值为 2 或 3 个计数将减少质谱图中报告的低水平的离子数。此方法可以改进谱库检索效果，由于质谱图中的信息减少了，从而减小了数据文件的大小。只有在“定制”按钮激活时，计数阈值才会显示。



## 电离控制

指定目标总离子流（称为 TIC）。自动增益控制 (AGC) 的算法如下：采用在固定离子时间进行预扫描时所得到的离子计数以及此目标值，来计算在分析扫描过程中，将离子阱内充满目标离子数所需的离子时间。目的是在每次分析扫描过程中，使离子阱内充满最佳数量的离子。对于全扫描而言，目标 TIC 通常不会设置为低于 10000，但也不会设置得太高，以避免由于空间电荷而导致质谱图失真（MS 分离度丢失和 / 或强色谱峰的质量指定发生偏移）。通常，目标 TIC 在 20000 和 40000 计数之间会给出最佳结果。

正极或负极化学电离的默认目标 TIC 是 5000。该目标可最多设置为 65000。单击**定制**可在最高为 65000 微秒的离子时间内运行固定离子时间实验，或更改最大离子时间以进行 CI 自动实验。可在“手动控制”中打开 CI 气体和离子阱，并检查 CI 自动模式中的离子时间。



### 混合源参数

反应气低质量数和反应气高质量数值设置为涵盖相关的 CI 反应离子质量数范围。反应气低质量数必须至少设置为比相关的最低反应离子的质量数低 10u，这样才不会丢失该反应离子的强度。在“手动控制”中调整这些参数时，选中此对话框右侧区域中的视图框将很有用。反应气低质量数参数将 RF 存储水平设置为排除低于选定的  $m/z$  的离子。这不是进行隔离的准确方法。相反，反应气高质量数隔离步骤在电离时间之后进行，当共振波形施加于离子阱端盖上以消除  $m/z$  超过选定的反应气高质量数的离子时。

**抛出幅度**是波形的电压，用于隔离质量数高的 CI 反应离子。默认值是 15V。

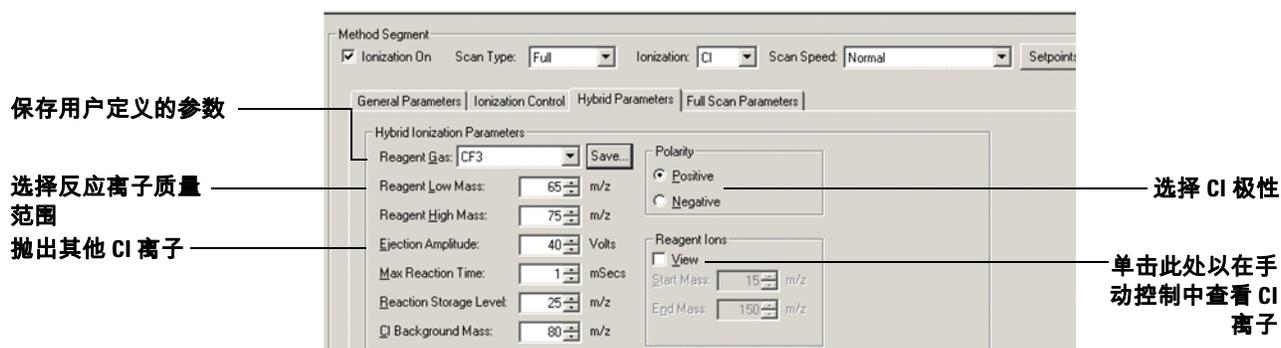
**最大反应时间**是 CI 反应允许的最长时间（以秒为单位）。如果离子时间缩短到低于根据预扫描的结果确定的最大时间，则离子时间将按比例缩短。此参数允许的范围是 1 到 2000 微秒。

**反应存储水平**是 CI 反应期间，在电离期间之后的离子阱中的 RF 存储水平。不能将其设置为超过希望用于执行 CI 反应的 CI 反应离子的  $m/z$ ，否则这些离子将被抛出离子阱。

**CI 背景质量**是 CI 预扫描期间计算得到的最低  $m/z$ 。它可以比采集范围的低质量数高，但通常设置为等于或低于开始质量值。

可以为正极或负极混合源 CI 选择**极性**。

在此对话框中，可将**开始质量**和**结束质量**离子设置为**查看**。在“手动控制”中打开了方法后，单击**查看**框可观察反应气开始质量和反应气结束质量隔离调整的效果。注意，必须手动打开离子阱和 CI 气体图标才能以这种方式观察 CI 反应离子。

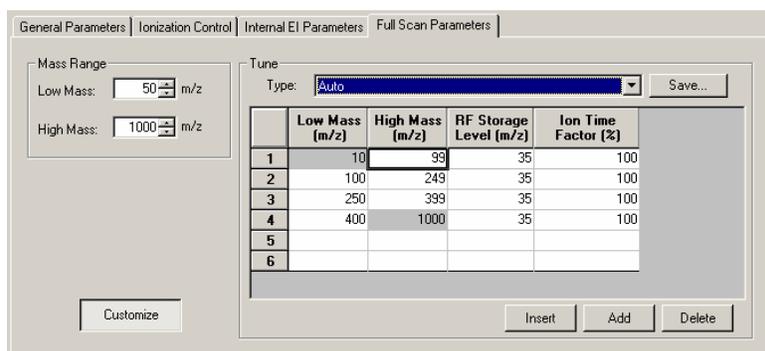


## 扫描参数

每种 MS 扫描类型都有需要指定的不同参数。以下是在混合源配置中最常用的两种扫描类型的示例，即全扫描和 MS/MS。有关所有扫描类型的详细信息，请参见《240 GC/MS 软件操作手册》中的“构建 GC/MS 方法”部分。

## 设置全扫描参数

要在 CI 中仅使用单个质量范围段，可输入所需的采集范围的低质量和高质量的值。然而，如下例所示，可以输入最多六个非连续的质量范围（由最少 10u 隔开）。还可以根据色谱段对此功能进行时间编程。然后，根据每个化合物的质谱图，可根据不同的目标分析物对 CI 的 CI 采集范围进行定制。以下是一个四段范围采集的示例：



### 设置 MS/MS 参数

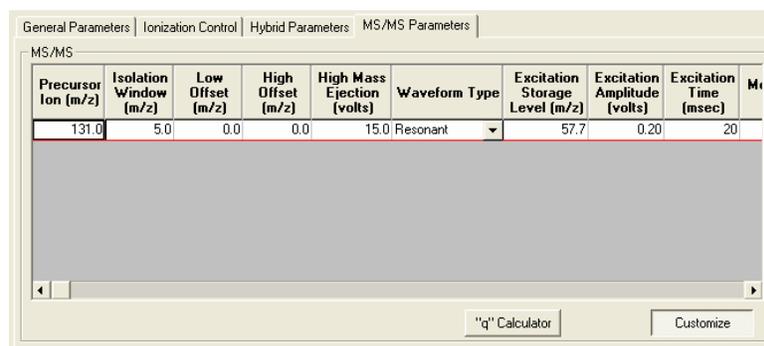
串联质谱（或 MS/MS）可在分析物电离步骤之后、质量分析之前使用离子制备步骤。可在电子或化学电离之后执行 MS/MS。简单来说，除了在前级离子的  $m/z$  处的离子之外，所有离子都将从存储的质量范围中去掉。然后，前级离子将由施加在离子阱上的波形激发。这样，当累积了足够的能量时，前级离子与氦缓冲气发生碰撞，导致前级离子分解为质量较低的产物离子。然后，将扫描其余的离子，以收集 MS/MS 质谱图。

设计正确时，MS/MS 方法将：

- 仅使用选定的前级离子填充离子阱，以便使用离子阱容量，在很多情况下，共洗脱干扰化合物将从离子阱中排除。
- 通过唯一的分解途径生产物离子，消除了化学噪声。

只有在分析的目标化合物是已知的情况下，MS/MS 才有用。对于一般的定性分析而言，它没什么帮助，除非用来确定给定类别的一组异构体，如 PCB 或二恶英。

下图显示“MS/MS 参数”选项卡对话框。



**前级离子 (m/z) :** 前级离子是将在 MS/MS 隔离步骤中隔离的所需离子 m/z。此前级离子 m/z 值用于 MS/MS 的共振和非共振方法中。

**隔离窗口 (m/z) :** 全质量隔离窗口范围是 1.0 到 14.0 m/z。实际范围取决于前级离子。默认值是 3.0 m/z。同时接受积分和分数质量隔离窗口值。如果使用小于 1.5 m/z 的隔离窗口，则应在“前级离子质量”字段中输入前级离子的确切质量。

如果低沿偏移或高沿偏移范围不足以完全隔离所需的离子，则可增大（如果所需的离子不存在）或减小（如果不需要的离子被隔离）隔离窗口值。

**低沿偏移 :** 将质量的抛出优化为刚好在前级离子质量以下的质量偏移。低沿偏移范围是 -0.5 m/z 到 0.5 m/z。默认值是 0。

低沿偏移会影响前级离子的低质量一侧的隔离窗口。增加质量偏移（将默认值从 0 增加到 0.1 m/z）会使前级离子的低质量一侧的隔离窗口变大。降低偏移（将默认值从 0 降低到 -0.5 m/z）会使低质量一侧的窗口变小。对偏移进行的调整应当使前级离子以下的相邻质量的幅度减至最小。开始时，可按 0.2 m/z 的增量进行调整。

**高沿偏移 :** 将质量的抛出优化为刚好在前级离子质量以上的质量偏移。高沿偏移范围是 -0.5 m/z 到 0.5 m/z。默认值是 0。

高沿偏移会影响前级离子的高质量一侧的隔离窗口。增加质量偏移（将默认值从 0 增加到 0.1 m/z）会使前级离子的高质量一侧的隔离窗口变大。降低偏移（将默认值从 0 降低到 -0.1 m/z）会使高质量一侧的窗口变小。对偏移进行的调整应当使前级离子以下的相邻质量的幅度减至最小。开始时，可按 0.2 m/z 的增量进行调整。

如果低沿偏移或高沿偏移范围不足以完全隔离所需的离子，则可增大（如果所需的离子不存在）或减小（如果不需要的离子被隔离）隔离窗口。

**高质量抛出：**用于将被隔离的前级离子以上的质量抛出的宽带波形的幅度。默认值是 35 伏。如果前级离子由于分解而丢失，降低此幅度可能会有帮助。然而，其  $m/z$  比前级离子高的某些离子可能不会被抛出。

**波形类型：**波形类型可以是共振，也可以是非共振。共振波形与离子阱中保留的电子的频率协调一致。非共振波形与离子阱中保留的电子的频率不协调。

**激发存储水平 ( $m/z$ )：**在隔离之后施加分解波形时的 RF 存储水平，以  $m/z$  表示。激发存储水平范围取决于前级离子质量，但最低产物离子必须比激发存储水平多几个质量单位。可使用“q”计算器计算前级离子的起始激发存储水平。通过在 MS/MS 参数表中的任何字段上单击鼠标右键可访问“q”计算器。

最佳激发存储水平是足够高的存储水平（以允许前级离子分裂）与足够低的存储水平（以允许有效地捕获最低  $m/z$  产物离子）之间的平衡点。如果激发存储水平越高，则通过使用较高的激发幅度可将更多能量传递到前级离子。

**激发幅度（伏）：**用于激发前级离子，使其分解为产物离子的电压。非共振激发的幅度范围是 0 到 120 伏。对于共振激发，范围是 0 到 60 伏。对于共振激发方法，默认值是 0.2 伏；对于非共振激发方法，默认值是 20 伏。

如果所使用的激发幅度太大，前级离子和产物离子质谱图将不存在，因为这两种离子都将被抛出离子阱。如果值太小，前级离子质谱图将占主要地位，而产物离子质谱图较弱或缺少质谱图。

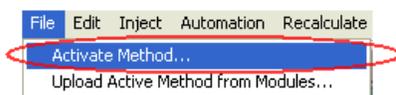
**激发时间：**激发时间是由离子激发的碰撞诱导分解 (CID) 所需的时间。激发时间范围是 0 到 650 毫秒。对于共振和非共振激发而言，默认激发时间都是 20 毫秒。

## 在手动控制中查看方法

在方法编辑器中创建了方法之后，可在“手动控制”中进行预览该方法。运行之前，可以编辑和预览所有 MS 参数。然而，不能更改段的数量，或现有段的开始时间和结束时间。如果要进行更改，可单击“编辑方法”，然后查看“方法编辑器”。

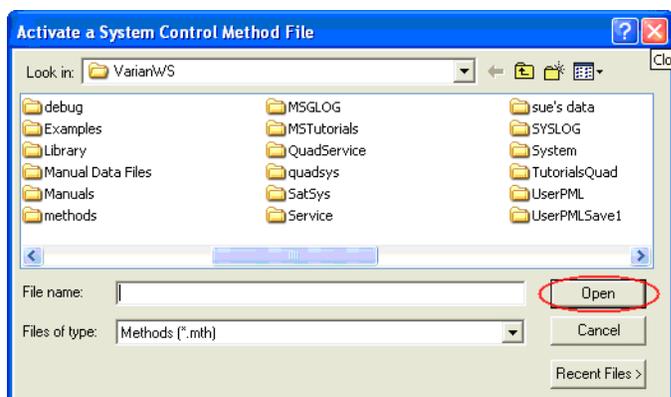
### 激活一个方法

- 1 单击文件菜单。
- 2 单击激活方法。



- 3 通过以下方法选择一个方法

- 单击最近使用的文件以显示最近使用的八个方法。
- 从文件夹中选择一个方法后单击打开。



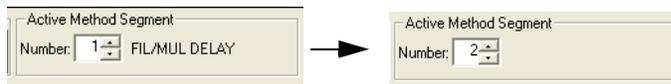
### 3 创建方法

4 激活的方法将显示在工具栏中。

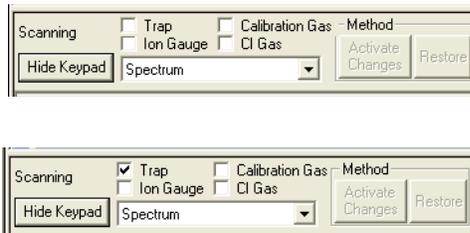


### 显示离子

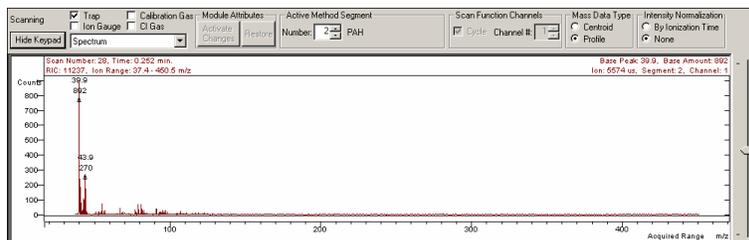
1 选择电离处于打开状态的电离段。在电离为关闭状态的段中，不能打开离子阱，如在 FIL/MUL Delay 段 #1 中那样。要更改为电离段，请执行以下操作：



2 单击“离子阱”复选框以打开离子阱。



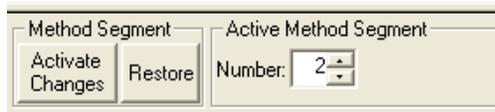
3 选择要查看的方法段。通过选中复选框，打开校正气体或 CI 气体。



## 在手动控制中编辑方法

检查和编辑激活的 MS 方法中的所有参数，观察所采集到的质谱图中的变化。确切的选项卡对话框取决于当前方法段中的电离和离子制备模式。

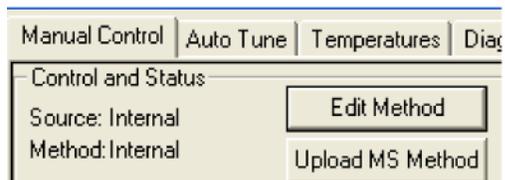
编辑了参数之后，通过单击**激活更改**按钮可实施更改，如下图所示。



## 保存方法

单击“离子阱”图标上方的**上传 MS 方法**按钮。

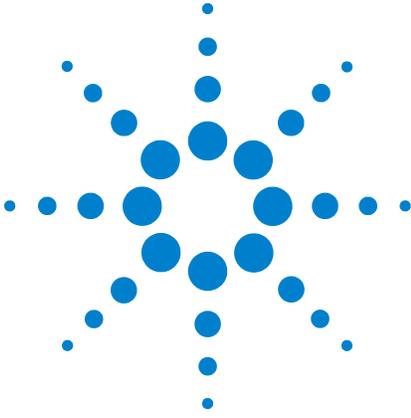
- 单击**编辑方法**按钮，打开“方法编辑器”，然后进行更改并保存所做更改。



如果没有上传更改，将检查方法以确定，当更改段时或当您离开**手动控制**或**方法段**时是否进行了更改。如果进行了更改，则可以选择保存或放弃这些更改。



### 3 创建方法



## 4 模式转换

有关下列任一主题的详细信息，请参见《240 硬件操作手册》。

### 内源转换为混合源

将 240 MS 从内源转换为混合源配置只需要更换离子源。内离子源组件将从离子阱中拆下来，用外离子源组件将其更换。

传输线方向保持在内源位置上。

- 1 从 MS 真空腔拆下质量分析器组件。
- 2 将离子源更改为外源。
- 3 将热挡板移到前端位置。
- 4 拆下灯丝适配器并连接软电缆。
- 5 更换 MS 真空腔中的质量分析器。

### 外源转换为混合源

从外源配置更改为混合源配置不需要更换离子源组件。然而，必须将传输线从前端移到后端位置，并且传输线端头必须更换为内源类型。

- 1 将传输线入口位置从外源更改为内源。
- 2 将外源传输线端头更换为内源端头。
- 3 修剪色谱柱，使其伸出传输线端头 1 毫米。
- 4 插入混合源塞子。



### 硬件更改的影响

更改了配置后，例如从外源更改为内源，重新启动“系统控制”时将发生以下情况：

- “系统控制”会将存储在当前“模块属性”中的当前配置与硬件报告的配置相比较。
- 如果两者不一样，“模块属性”将更新为适合的配置。默认方法(Default.mth)也发生类似的过程。
- 硬件配置更改之后，默认情况下，新方法将具有适当的仪器配置。

重置模块属性需要运行所有自动调谐例程，因为先前的自动调谐结果是无效的。