



Agilent 7000 型三重串联四级杆
气相质谱仪现场培训教材



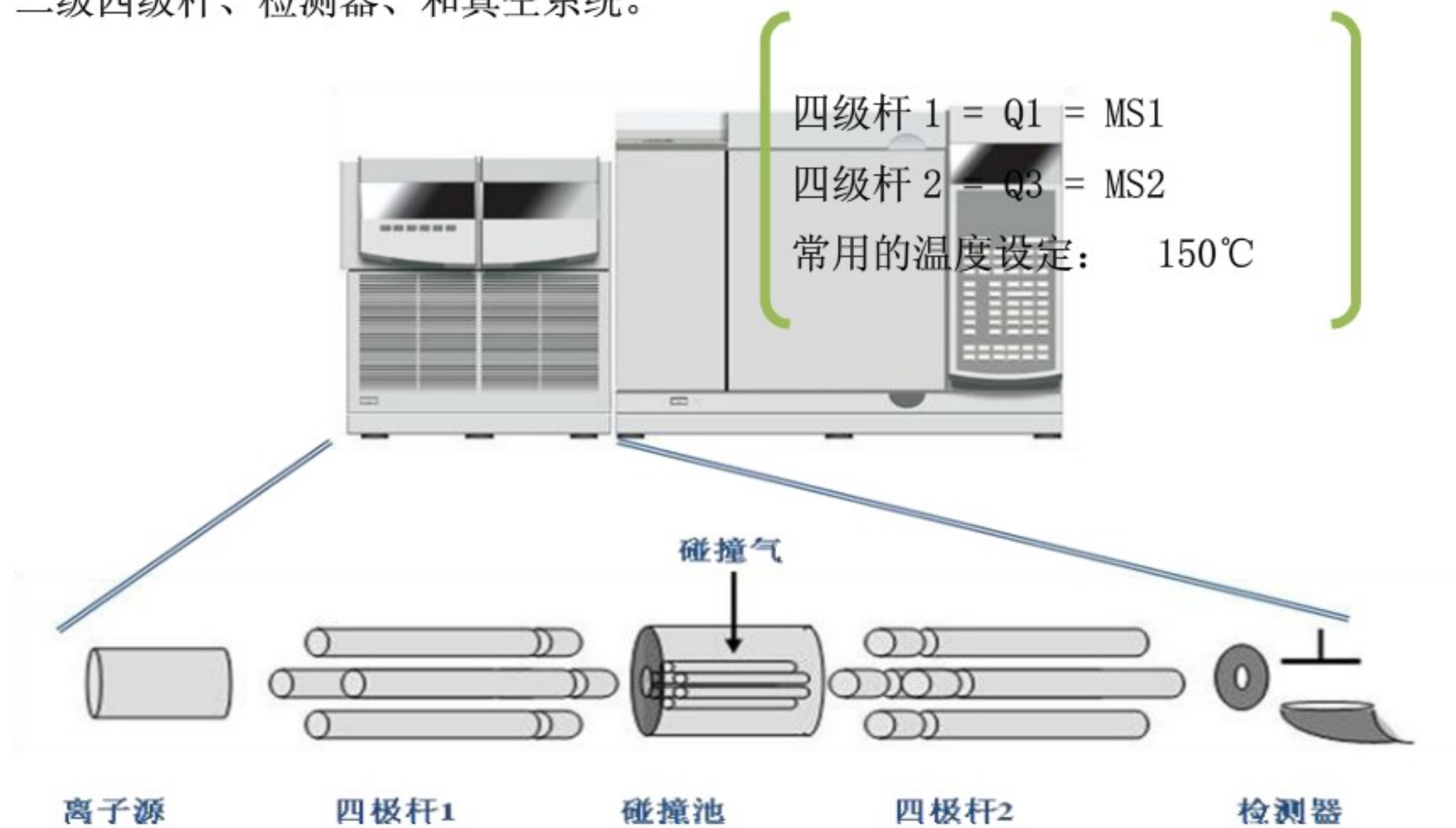
I . 7000型质谱仪概述及工作原理

一、三重四级杆质谱仪的优点(与单四级杆质谱相比)

- 在高化学背景样品中可以对目标化合物选择性定量。
- 在复杂的基体中可以获得更好的信噪比。
- 可以达到飞克水平的检测限和定量。
- 对某些样品分析的应用能够满足严格的法规限制。

二、仪器结构概述

7000 型三重四极杆质谱仪主要包括离子源、第一级四级杆、六极杆碰撞反应池、第二级四级杆、检测器、和真空系统。



离子源:

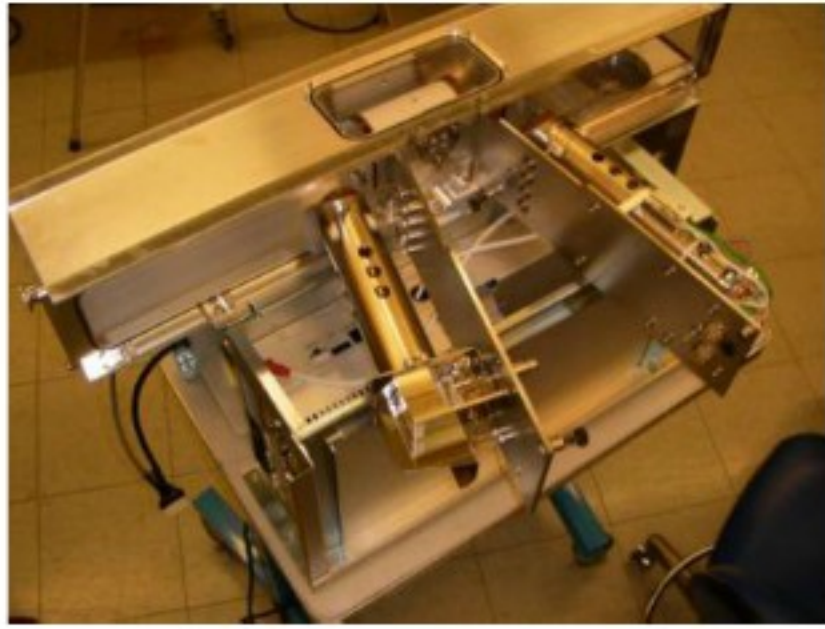


四级杆:

Vespel 接口卡套 (非金属)

双灯丝

常用的离子源温度: 230°C



六极杆碰撞池：



六级杆，最好的结合了质量带宽和聚焦。
使用氮气和氦气来激发碰撞。
碰撞池与体通过 EDC 控制

三、EI 离子源 原理

被分析的样品气态分子进入离子源，被电子轰击转化为离子。

电子轰击（electron impact, EI）离子源，其构造原理如图 1

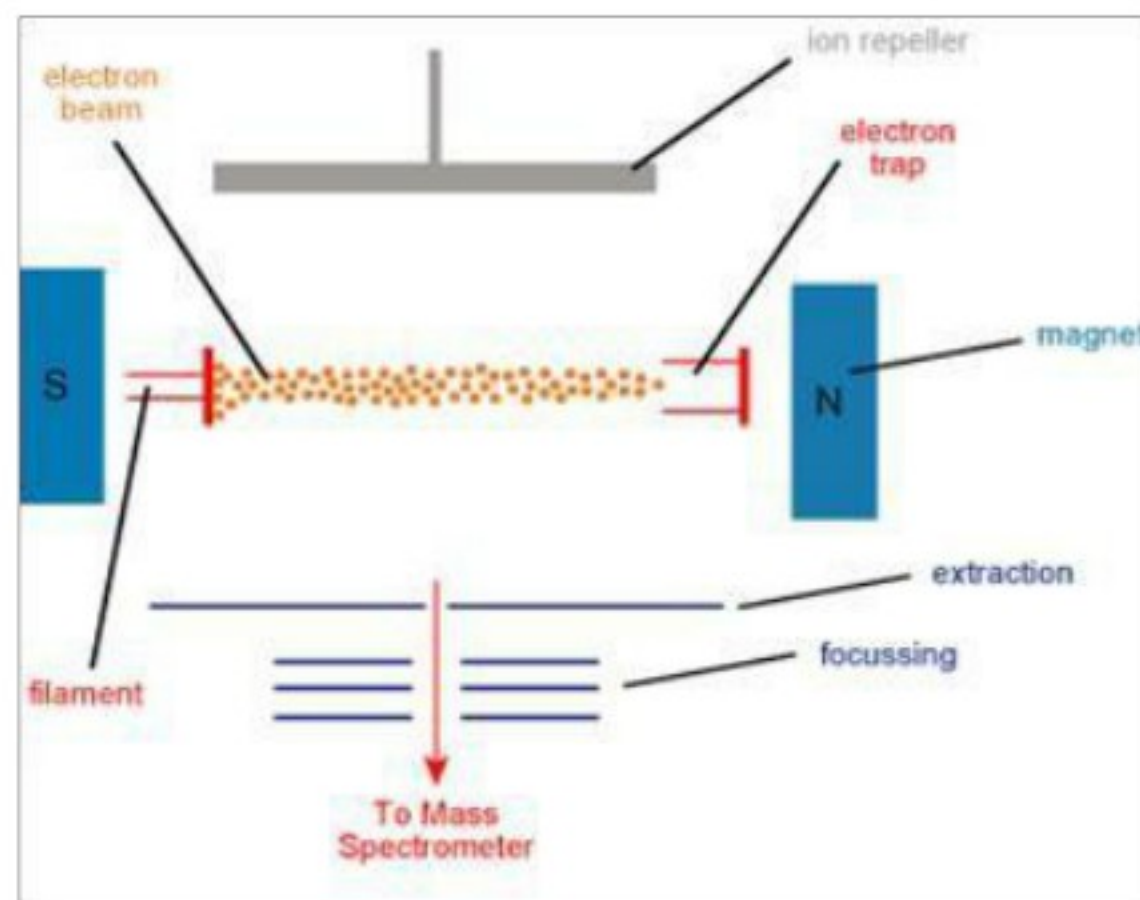


图 1 电子轰击离子源（EI）

在电离室内，气态的样品分子受到高速电子的轰击后，该分子就失去电子成为正离子（分子离子）：

分子离子继续受到电子的轰击，使一些化学键断裂，或引起重排以瞬间速度裂解成多种碎片离子（正离子）。

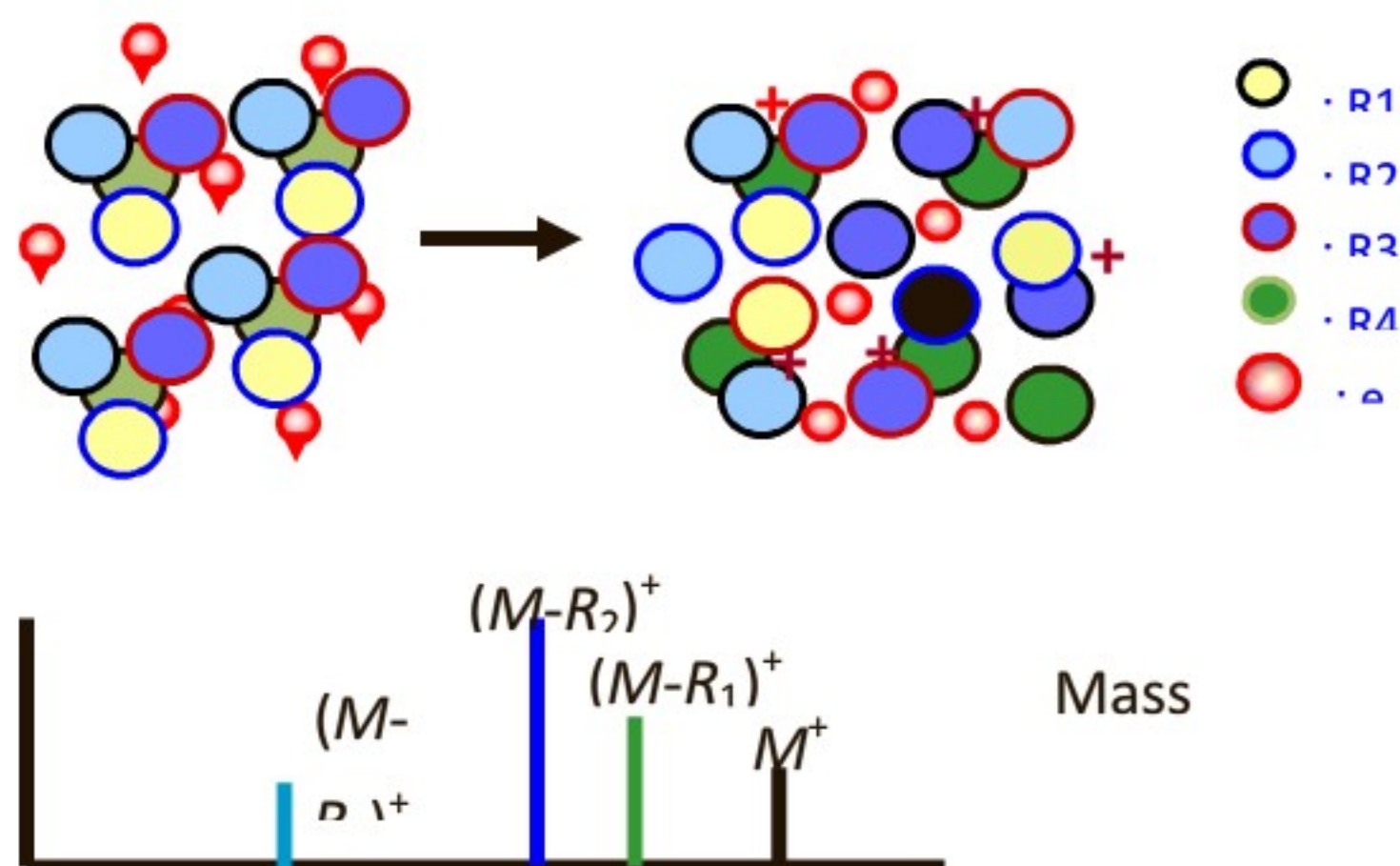


图 2 化合物电离过程

在排斥极上施加正电压，带正电荷的阳离子被推出离子化室，而形成离子束，离子束经过加速极加速，而进入质量分析器。多余热电子被钨丝对面的电子收集极（电子接收屏）捕集。分子离子继续受到电子的轰击，使一些化学键断裂，或引起重排以瞬间速度裂解成多种碎片离子（正离子）。

EI 源的特点：

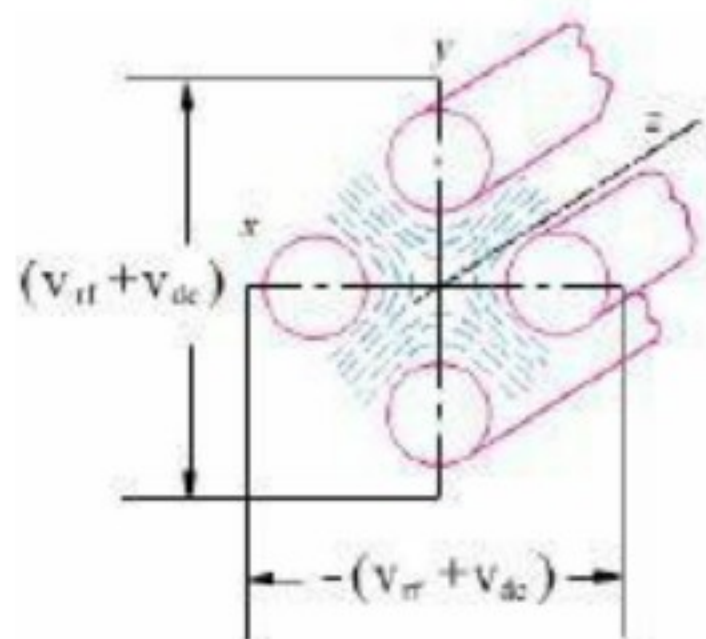
- 电离效率高, 灵敏度高;
- 应用最广;
- 稳定, 操作方便;
- 结构简单, 控温方便;

四、四级杆质谱仪工作原理

样品分子在 GC 中分离后，首先进入电离源，一旦样品离子化，排斥极引导离子通过一系列透镜进入四级杆质量分析器。

在四级杆质量分析器中，生成的离子根据它们的质荷比 (m/z) 被分离。

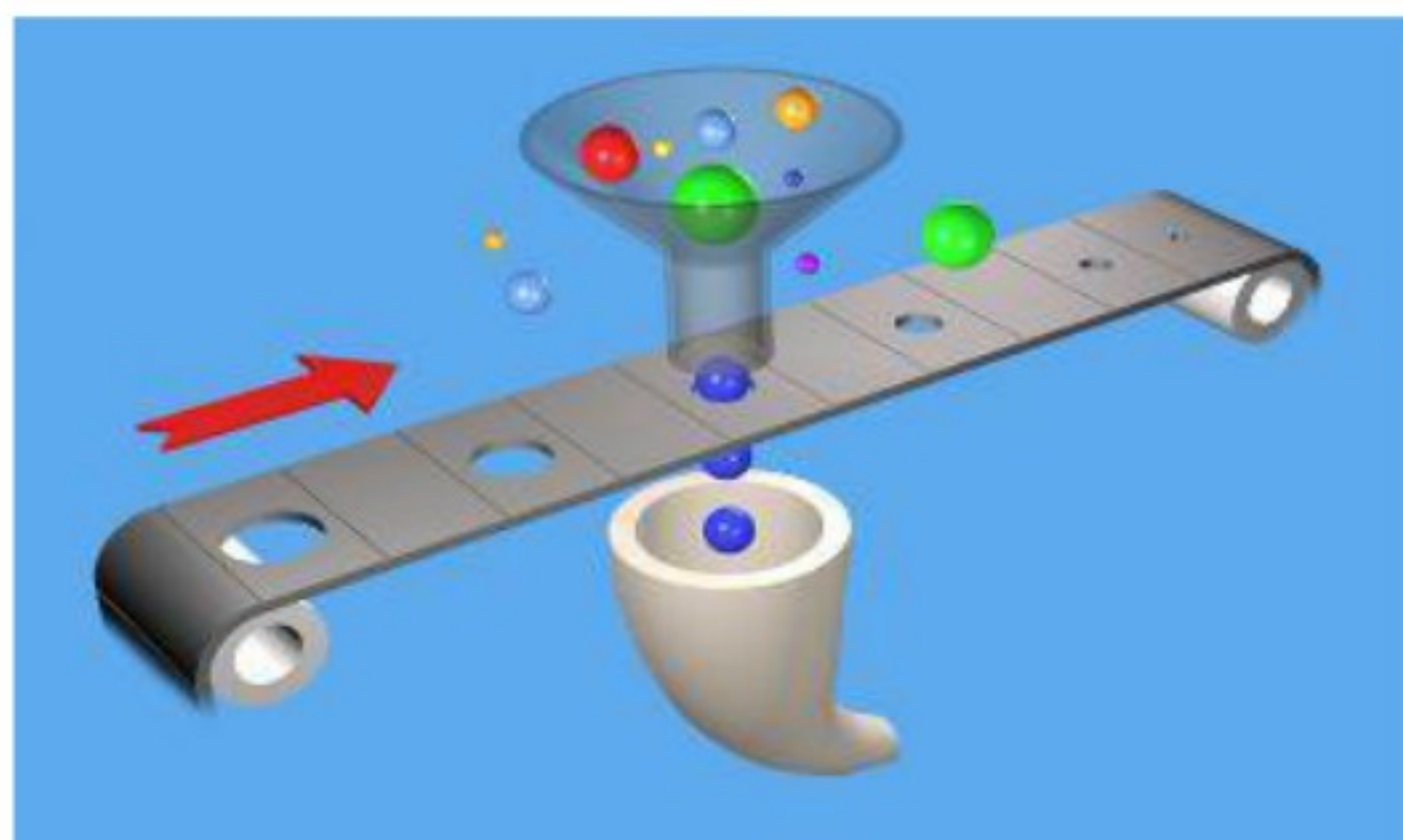
四极杆质量分析器由四根带有特定直流电压 DC 和射频电压 RF 的平行杆组成。相对的两组杆上分别加有电压 (DC+RF) 和 -(DC+RF)，四级杆上的电压变化时，通过质谱仪来过滤具有不同 m/z 值的离子。如下图所示：



在四极杆上的 RF 和 DC 电势

$$\begin{aligned}
 &: \\
 &-V_{dc} - V_{rf}\cos\Omega t \\
 &+V_{dc} - V_{rf}\cos\Omega t
 \end{aligned}$$

可使用概念模型来说明单四极杆质谱仪的理论。请参见下图

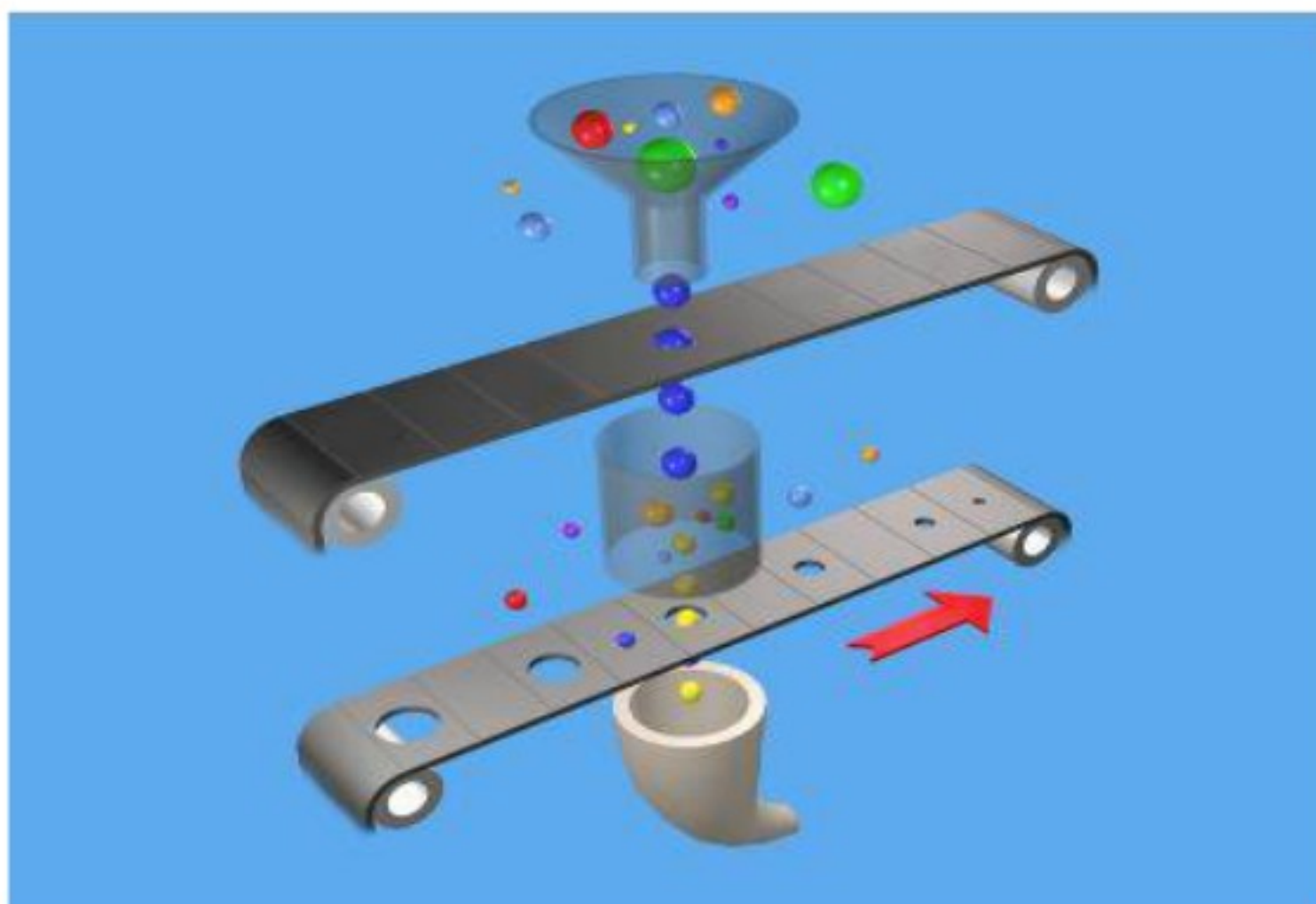


在模型中，

- 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。不同颜色和大小的小球代表具有不同 m/z 值的不同离子。
- 四极杆质量过滤器用移动带表示，通过移动带上不同大小的孔（代表不同的电压组合）过滤离子，离子从漏斗经过过滤器到达检测器。
- 检测器用过滤器下方的收集漏斗表示。

当带（质量分析器）移动时，相当于四级杆上的电压变化，通过质谱仪来过滤具有不同 m/z 值的离子

同样可使用概念模型来说明三重四极杆质谱仪的理论。请参见下图

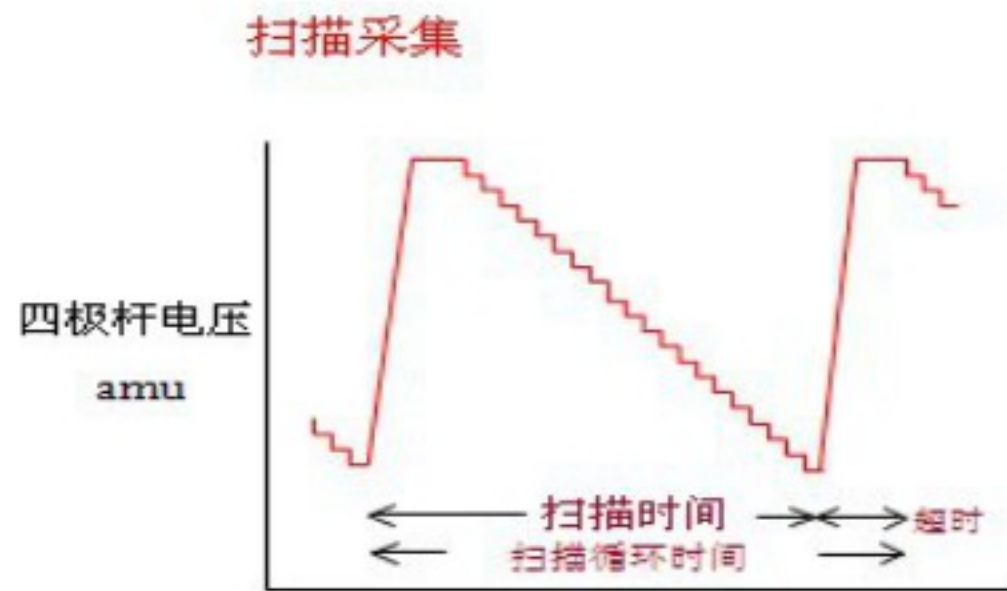


三重四极杆质谱仪的概念模型图

在此示例中，使用第一级四极杆来选择前级离子，并将其发送到六极杆碰撞反应池进行碎裂。然后通过第二级四极杆来扫描碎片离子（产物离子）。

五、单四级杆的扫描模式：

1. 全扫描模式(scan mode)



在全扫描模式中，四极杆充当随时间变化的质量过滤器，通过逐步增加 DC 和 RF 电压而执行扫描。四极杆质量分析器按顺序扫描，将选定质量范围内的离子传递到检测器。

2. 选择离子监测 (SIM mode)

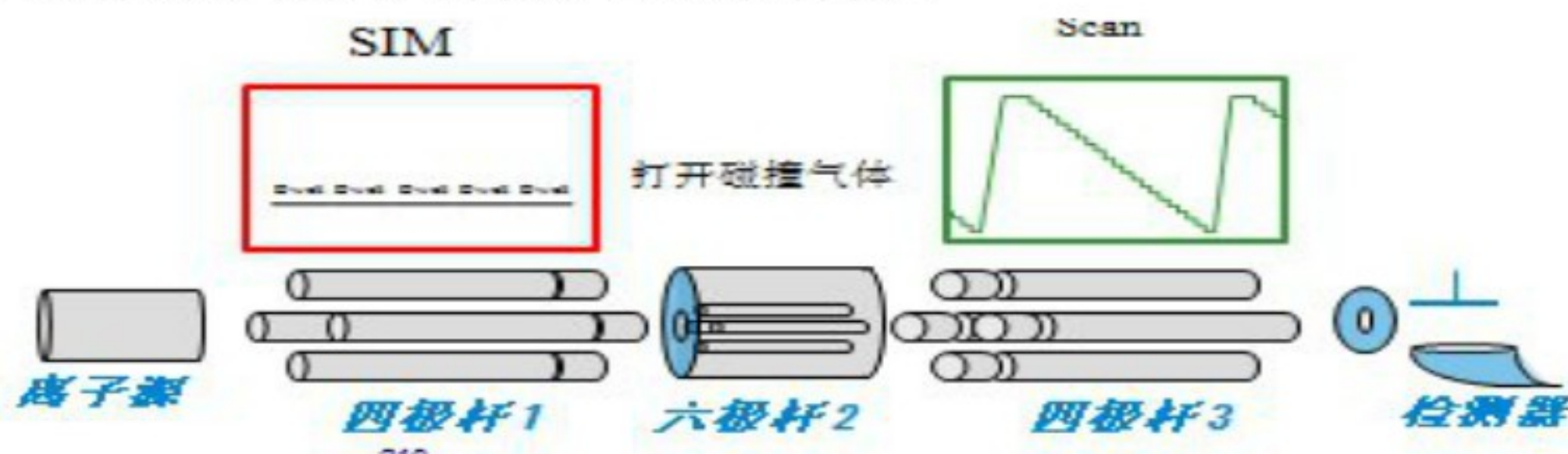


检测器在整个扫描周期中持续监测相同的单一（或几个）离子。这种分析类型就称为选择性离子监测或 SIM。

六、常见的几种三重四极杆扫描模式

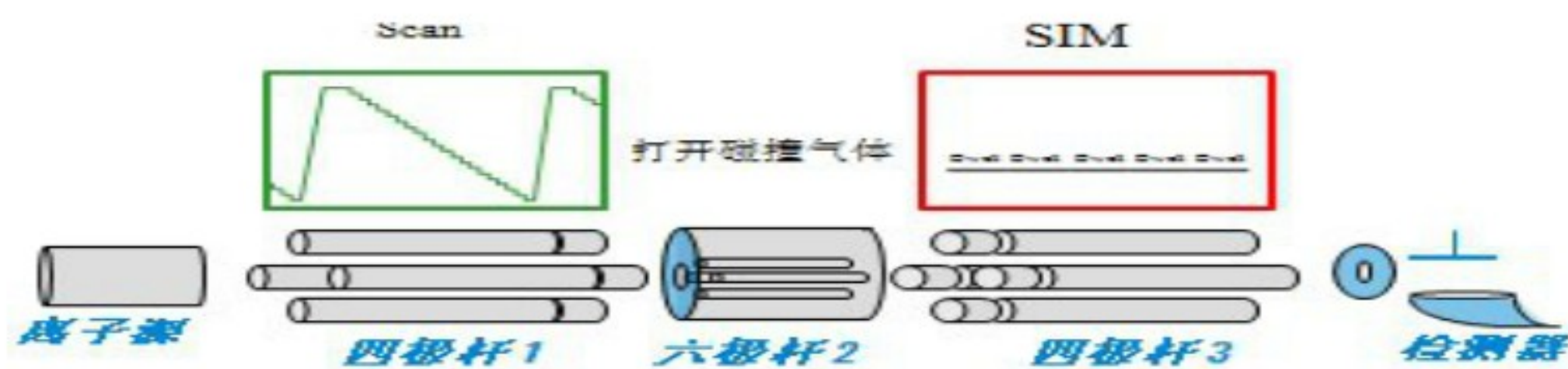
子离子扫描

四级杆1选择了某一特定质量的母离子，在六极杆2碰撞池中碰撞产生碎片离子，在四级杆3中分析所有母离子产生的碎片离子。



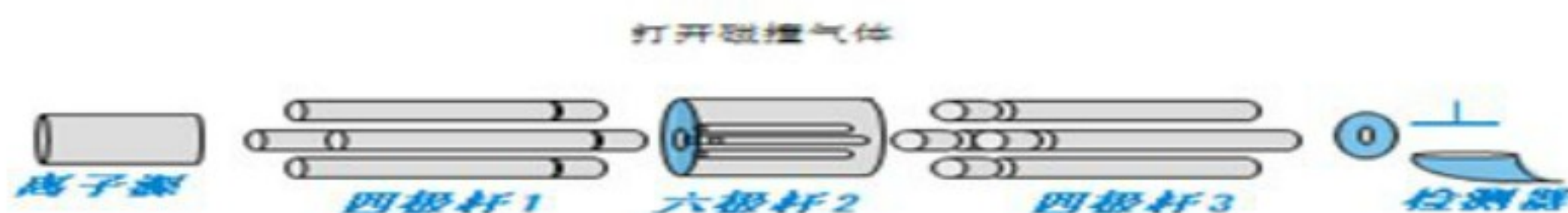
母离子扫描

用四级杆1测定母离子，四级杆3测定母离子产生的特定碎片离子。因此可在非常复杂的混合物中监测某类特定分子。



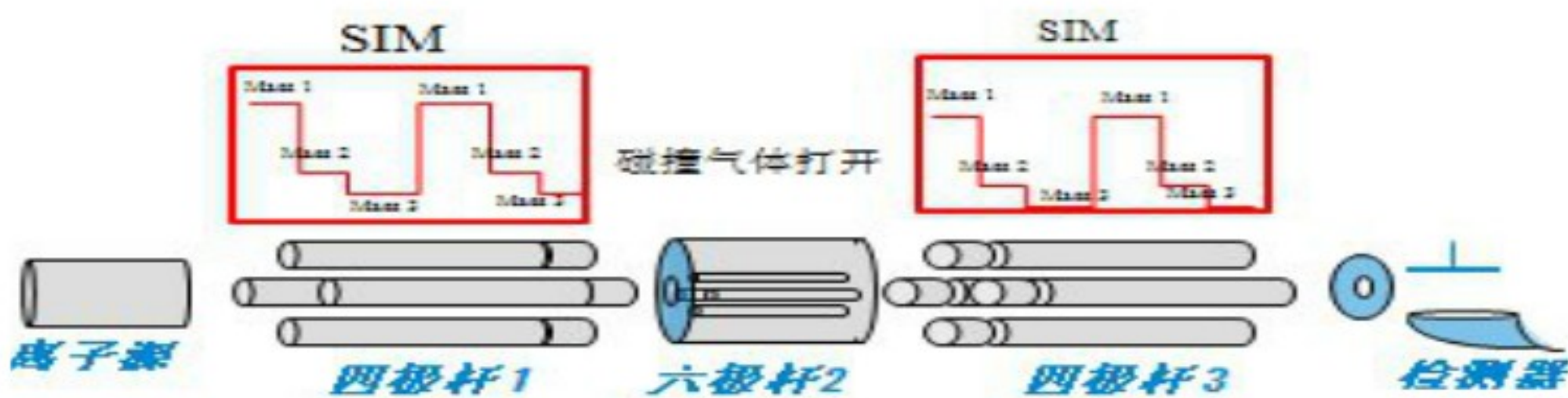
中性丢失扫描

四级杆1扫描产生中性丢失的母离子，四级杆3扫描已丢失指定中性碎片的离子，母离子只能是能丢失指定中性碎片的离子。中性丢失扫描可监测母离子特定的中性丢失。



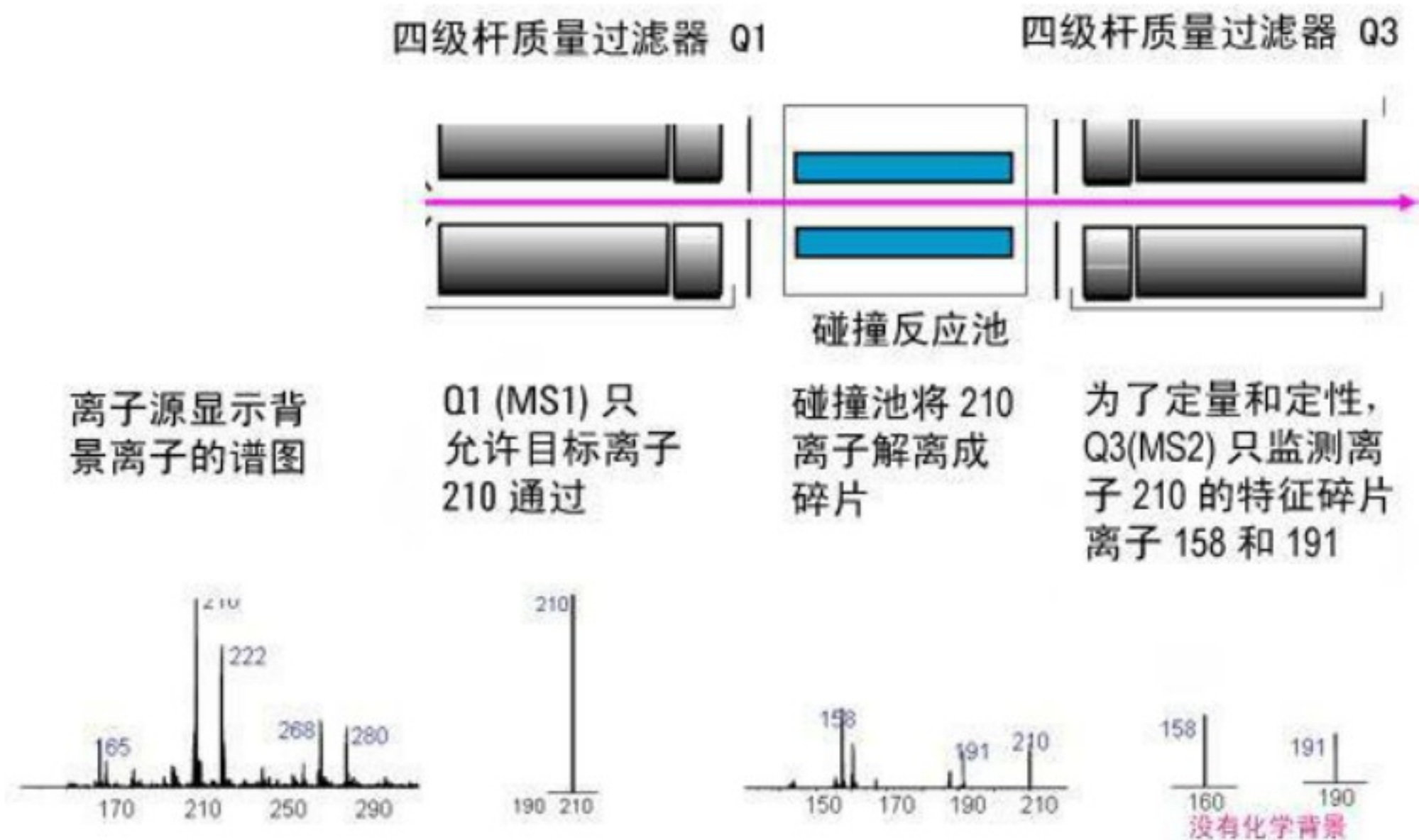
多重反应监测 (MRM)

四级杆1 选择某一质量的母离子，在六极杆2碰撞池中产生碎片离子，四级杆3监测特征碎片离子。MRM 对于复杂样品来说选择性更好。



七、多重反应监测 (MRM) 的详细过程:

在QQQ的应用中以MRM方式为最多。下面重点举例说明MRM的过程:



- 1、最左端的质谱图表示在离子源产生的所有离子。
- 2、然后在四级杆质量过滤器 Q1中选择质荷比是210的离子（该离子响应最高）。
- 3、210离子经过 MS1(Q1) 后，在碰撞池中生成碎片离子。如上图所显示碎片离子质谱图。
- 4、选择特定碎片离子通过Q3四极杆。选择这些离子用来定量和确认。使用 MS2（Q3）四极杆的第二选择阶段可除去许多化学背景。通常情况下，出现与二级碎片离子质量完全相同的干扰的机会微乎其微。

八、为何使用六极杆碰撞池？（碰撞机理见附录）

六极杆在两个方面占有优势：离子聚焦和离子传输。

- 在离子聚焦方面。研究显示在提供离子聚焦方面，四极杆优于六极杆，六极杆优于八级杆，因此，在过滤器中较少数量的杆会改善离子聚焦。
- 在涉及宽质量范围离子传输方面。八级杆优于六极杆，而六极杆优于四极杆。

选择了六极杆，是因其在离子聚焦和离子传输之间提供了最佳的折中。

质量范围传输 (八极杆 > 六极杆 > 四极杆)

变量包括:

极数 (即四极杆、六极杆、八极杆)

内径 (R_0)

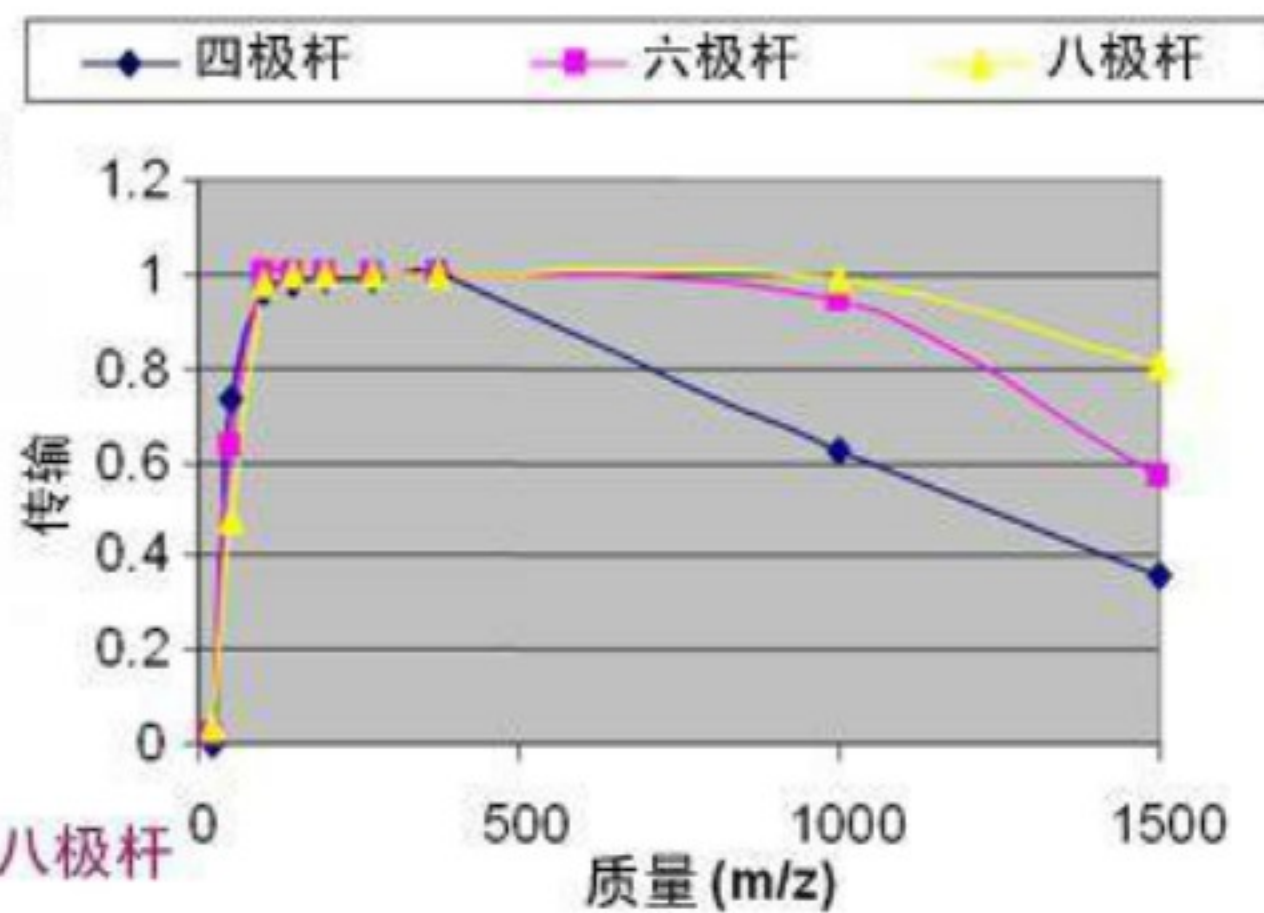
驱动频率

评估包括

理论建模

计算、模拟

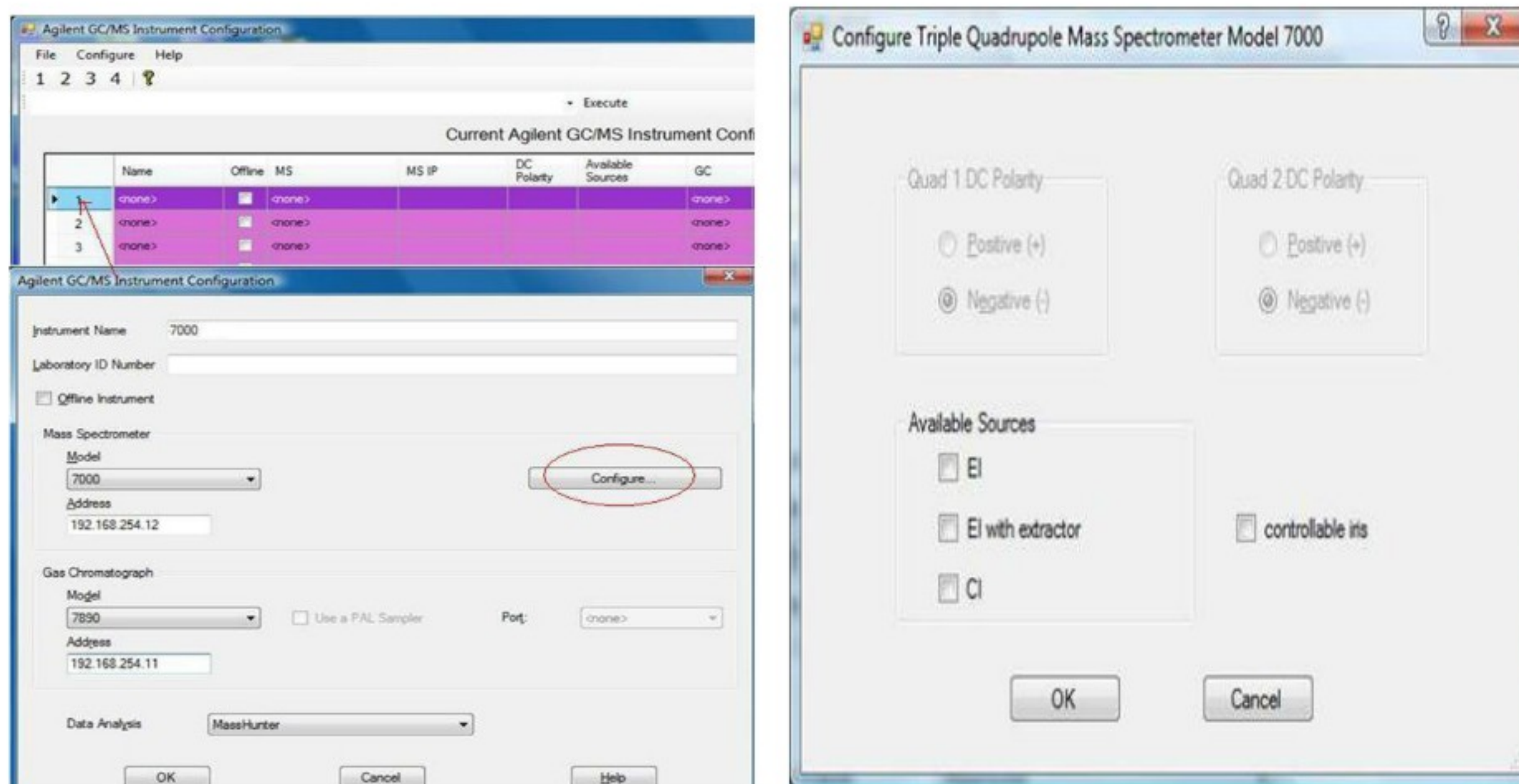
实验结果



离子聚焦: 四极杆 > 六极杆 > 八极杆

II. 7000 型气相质谱仪基本操作

一、GCQQQ 配置:



1. 在操作系统桌面双击 Agilent GCMS Configuration 图标  进入仪器配置界面配置 7000QQQ 及 GC7890。

2. 输入仪器的名称 7000, 填入 7000 和 7890 的 IP 地址, 在 configure 中选择所安装的离子源类型(标准 EI 源, 高灵敏度 EI 源, CI 源)。然后点击 OK 确认。

3. 配置完成后桌面上应出现“7000”的图标 。

二、Masshunter 软件简介:

GCQQQ 的控制和分析软件叫做 Mass Hunter. 主要由三部分组成: 仪器控制软件、定性分析软件、定量分析软件。

MassHunter 仪器控制软件功能:

- 实时监控
- 方法开发
- 自动调谐

三、7000 型质谱仪开机关机步骤

开机步骤:

- 1、 打开载气及碰撞气钢瓶 (He) 控制阀, 设置分压阀压力至 0.5Mpa。打开另一碰撞气钢瓶 (N2) 控制阀, 设置分压阀压力至 0.15Mpa。(载气和碰撞气纯度最低为 99.9995%)
- 2、 打开计算机, 登录进入 Windows 系统。
- 3、 确认毛细色谱柱已经装好。打开 7890GC、7000 质谱仪电源 (若 MSD 真空腔内已无负压则应在打开 MSD 电源的同时用手向右侧推前段真空腔的侧板直至侧面板被紧固地吸牢), 涡轮泵开始工作, 等待大约 2min, 仪器自检完毕。(后段真空腔的侧板螺丝一般是拧上的, 所以抽真空时不用推紧)

- 4、在桌面双击“7000”图标 （数据采集软件图标），进入 Masshunter 数据采集化学工作站界面。



开机后要注意观察真空泵运行状态

观察分子涡轮泵运行状态。分子涡轮泵转速 Turbo1 Speed 在 10 分钟内应该达到 95% 以上。否则，说明系统有大漏气，应检查侧板是否压正、放空阀是否拧紧、柱子是否接好。

关机步骤：

- 1、在调谐窗口的手动调谐菜单 (Manual tune-vacuum control) 中选择放空 (Vent)。将 GC/MS 接口温度和 GC 柱箱温度设置为环境温度（室温）。
- 2、等待大概 15min 左右，分子涡轮泵转速完全降下来。再等待 GC/MS 接口和 GC 柱箱温度小于 100℃。
- 3、出现 ready 提示后，关闭 GC 和 QQQ 电源。

4、 关闭载气及 QQQ 碰撞气（高纯氮气）。


注意：如果使用氢气作为载气，请阅读随机手册“[氢气安全](#)”。

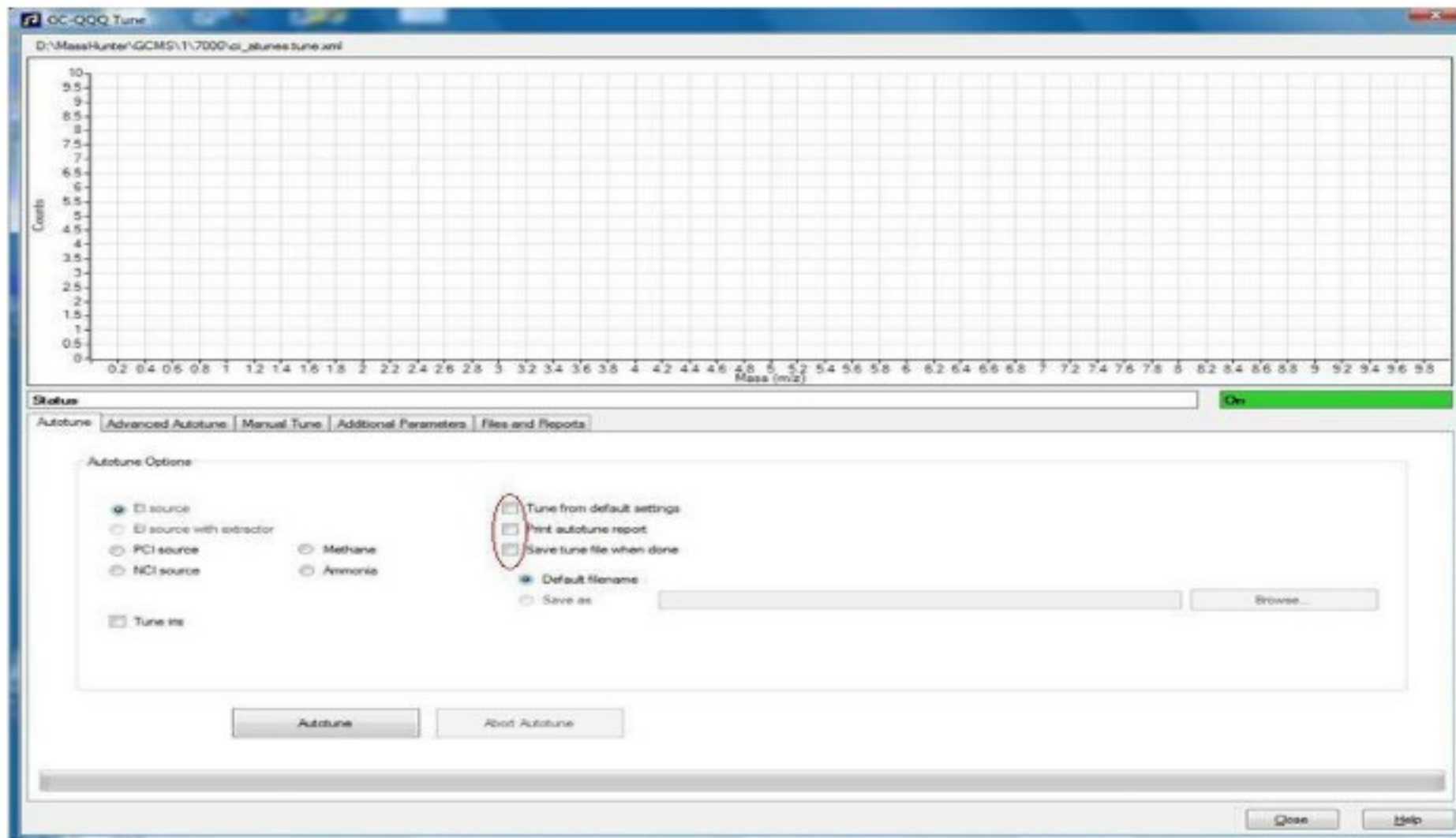
四、7000 型质谱仪调谐操作

调谐就是调整离子源和四极杆参数来达到理想的信号强度和分辨率。每个四极杆，MS1 和 MS2, 分别调谐。当一个四极杆被调谐的时候，另外一个允许所有离子穿过。7000 型质谱仪调谐时碰撞气打开。

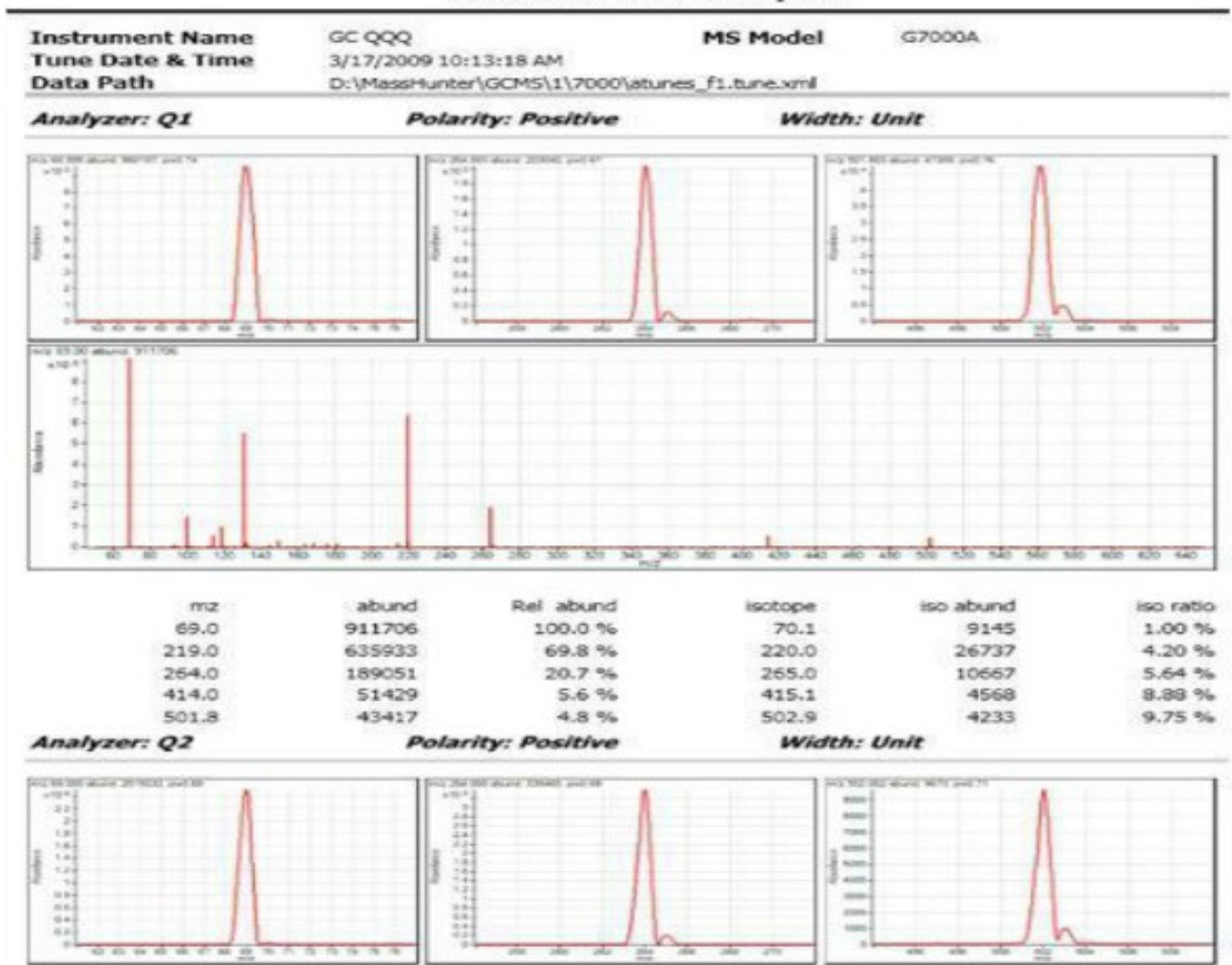
调谐的标准物—全氟三丁胺（PFTBA）

1、自动调谐

在仪器控制面板中, 点击调谐图标 ，进入调谐窗口。在 Autotune 的子窗口内, 选择所安装的离子源类型 (标准 EI 源, 高灵敏度 EI 源, CI 源) 及保存选项, 点击 Autotune 按钮。完成调谐后, 自动打出调谐报告。调谐文件存为 atunes.tune.xml。调谐过程完成。

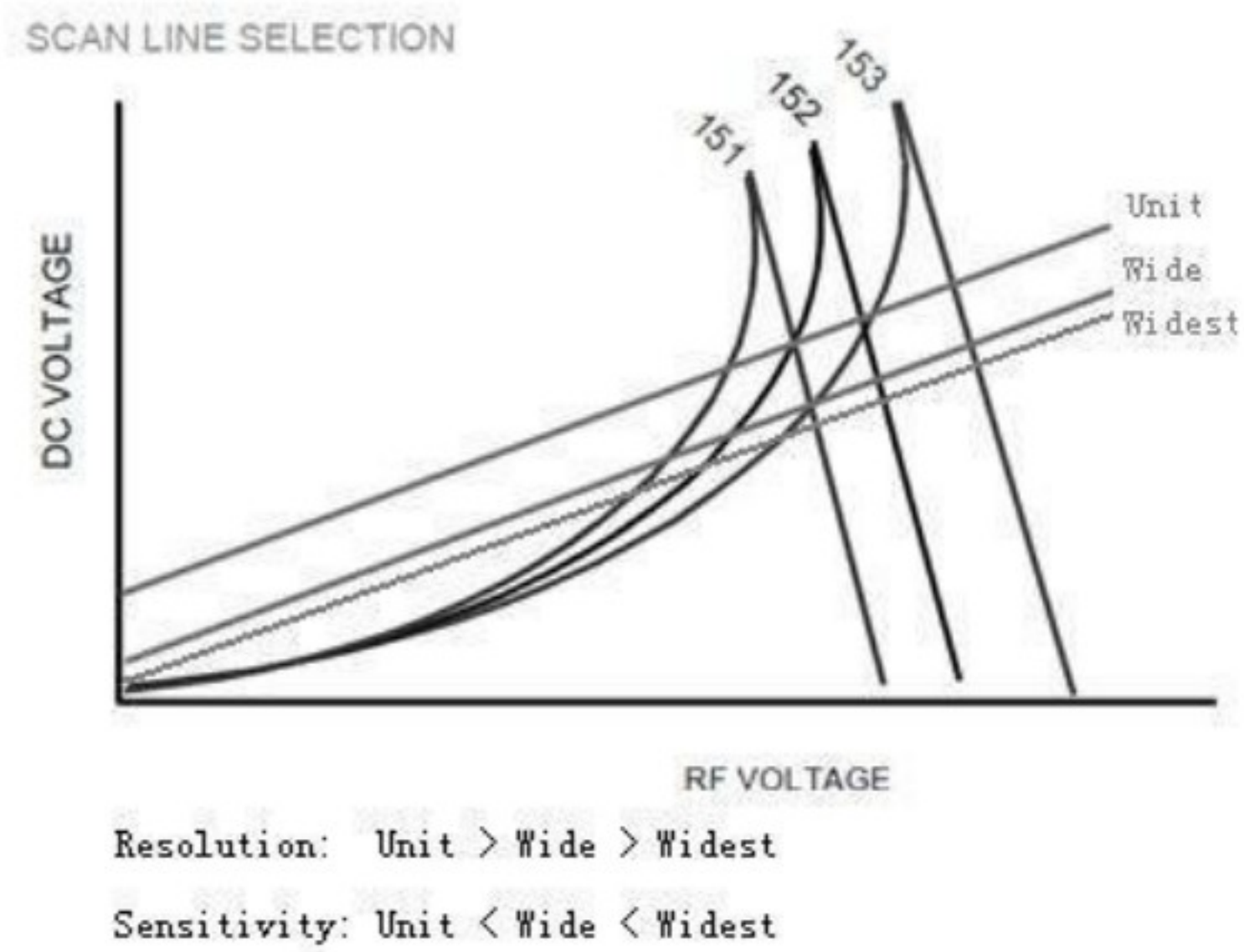


QQQ Autotune Report



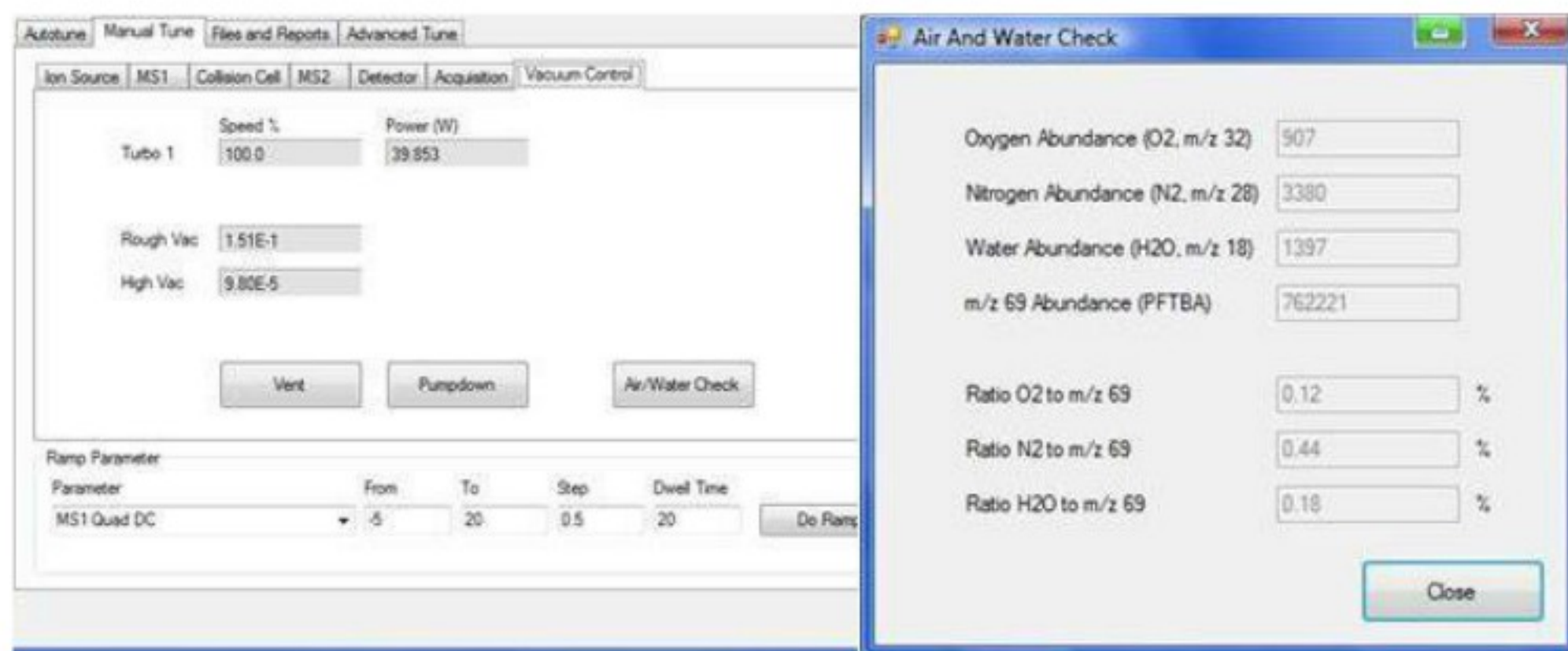
在自动调谐中，每根四极杆在所有三个质量峰宽度 0.7, 1.2 和 2.5 中调谐。

质量峰宽度参数 (Unit, Wide, Widest) 原理图如下：



当质谱峰宽增加时，质谱的分辨率会降低，灵敏度会增加。
当质谱峰宽减小时，质谱的分辨率会增加，灵敏度会降低。

2、手动调谐内容使用



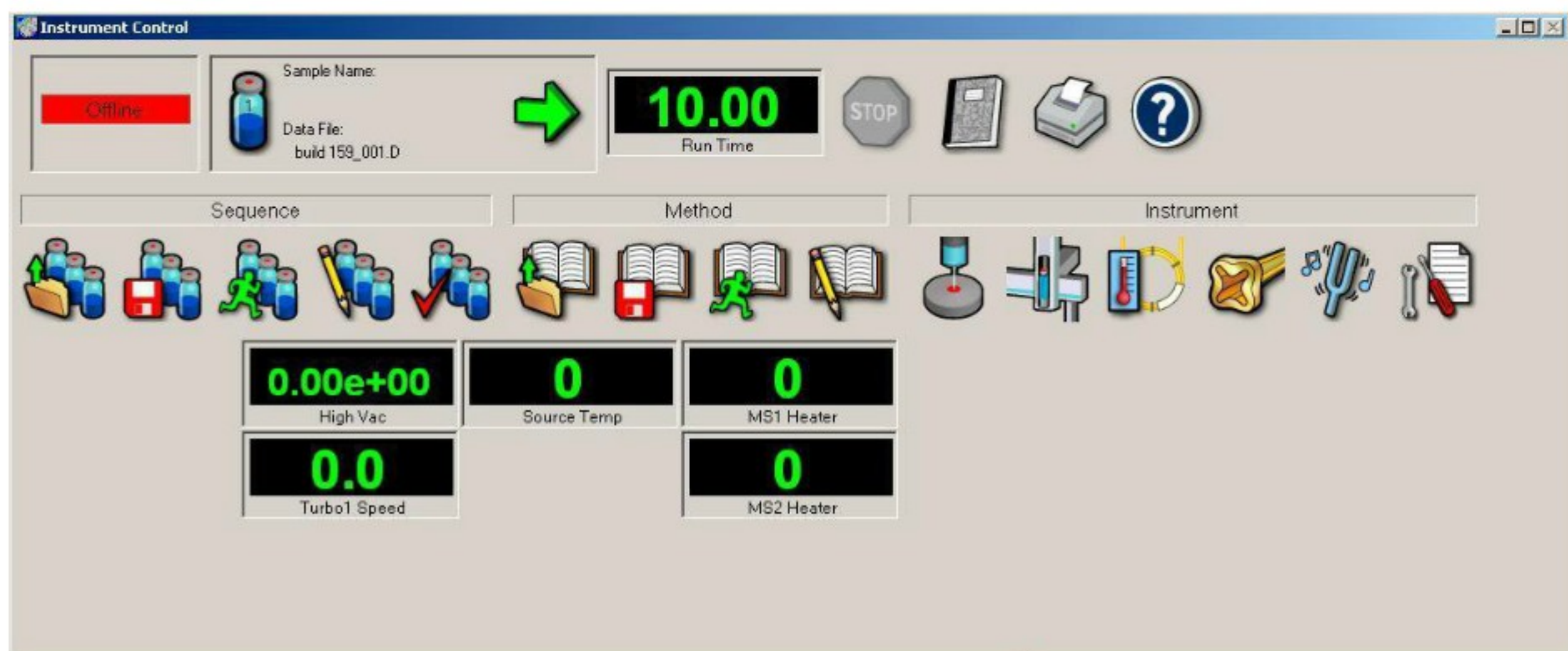
检查真空状态。

停泵或者放空仪器。

执行空气和水检查观察是否存在泄漏。诊断仪器。

III. 数据采集方法编辑和运行

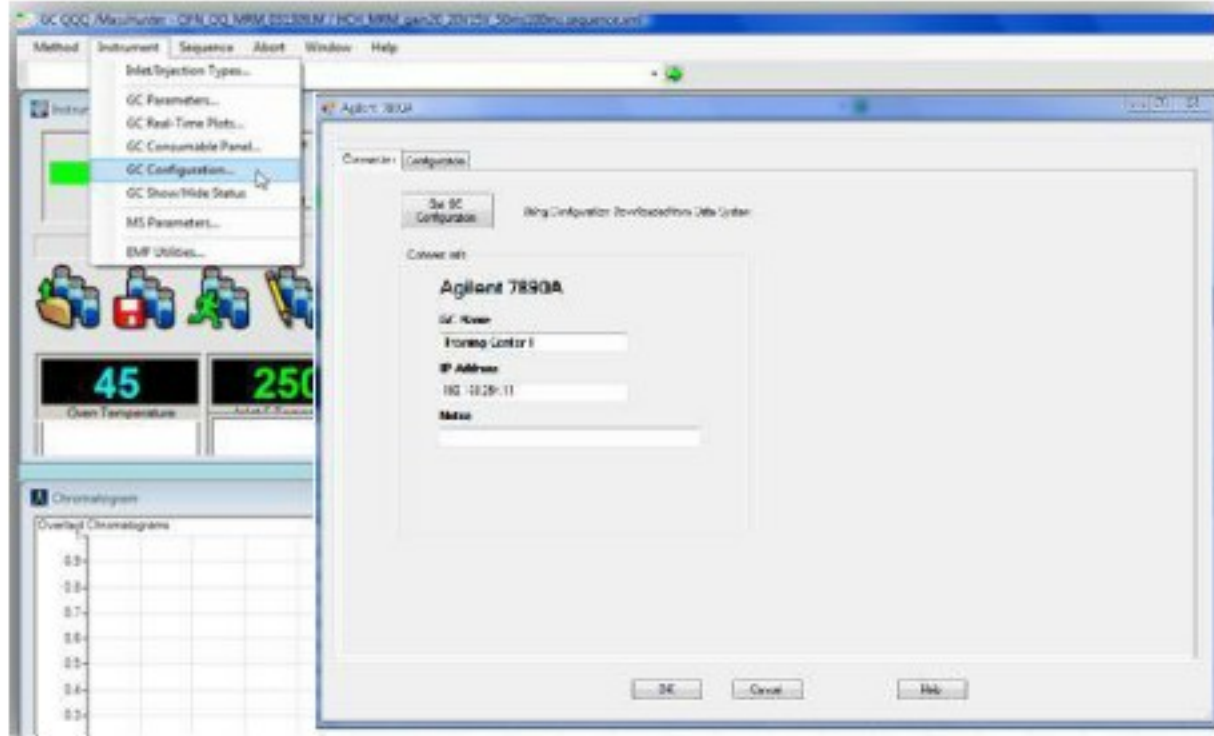
双击桌面图标，进入 Mass Hunter 仪器控制面板。从“仪器控制”面板来控制 and 监测 7000 型质谱仪。



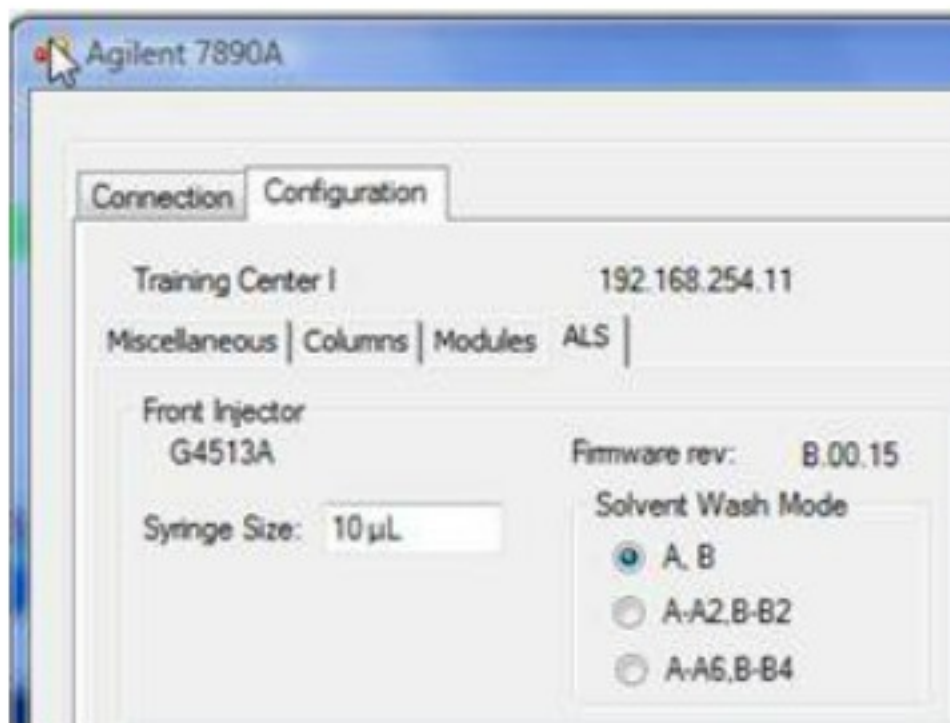
一、 7890-7000气相质谱仪常规配置

1、GC 配置

选择Instrument ->GC Configuration



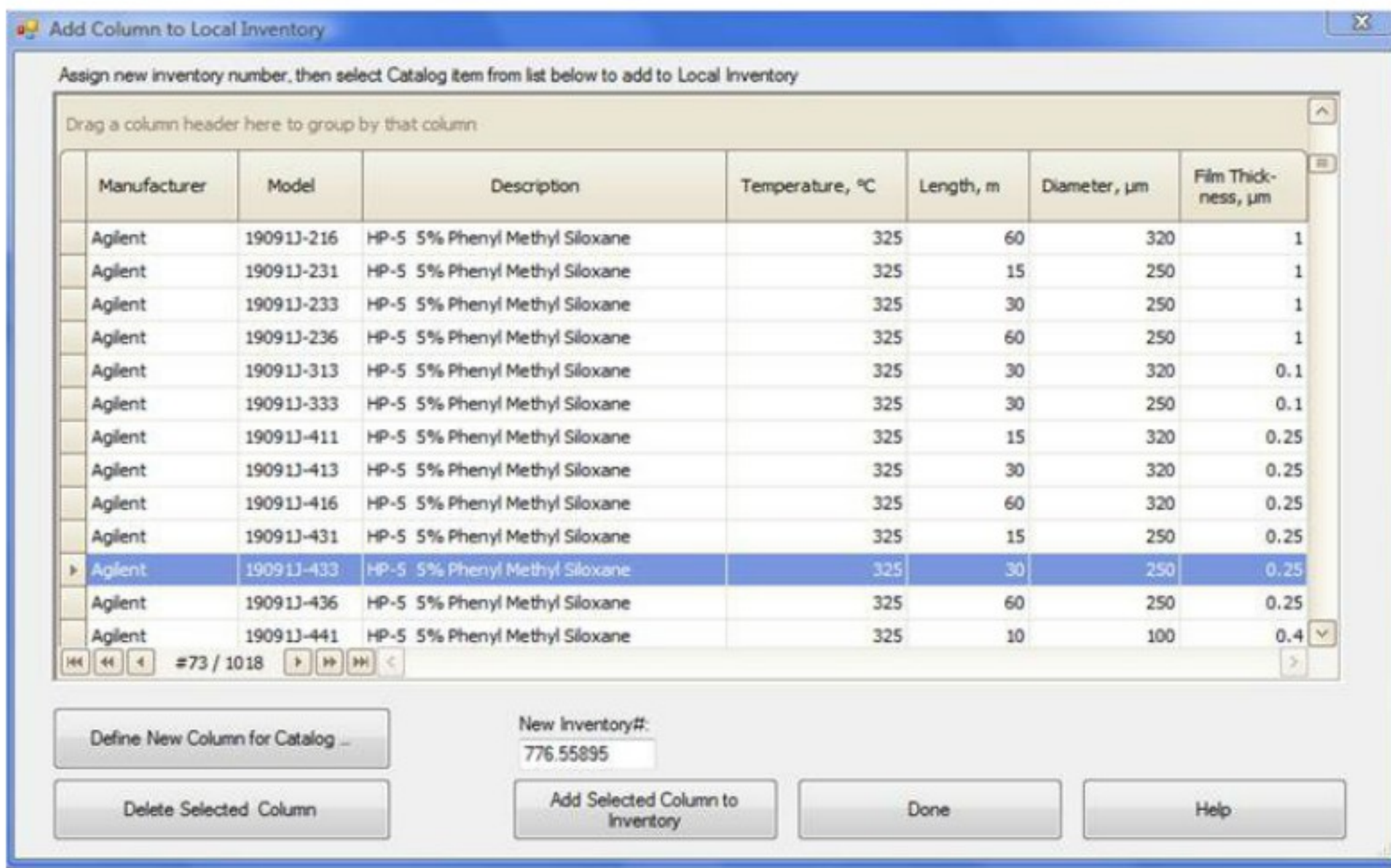
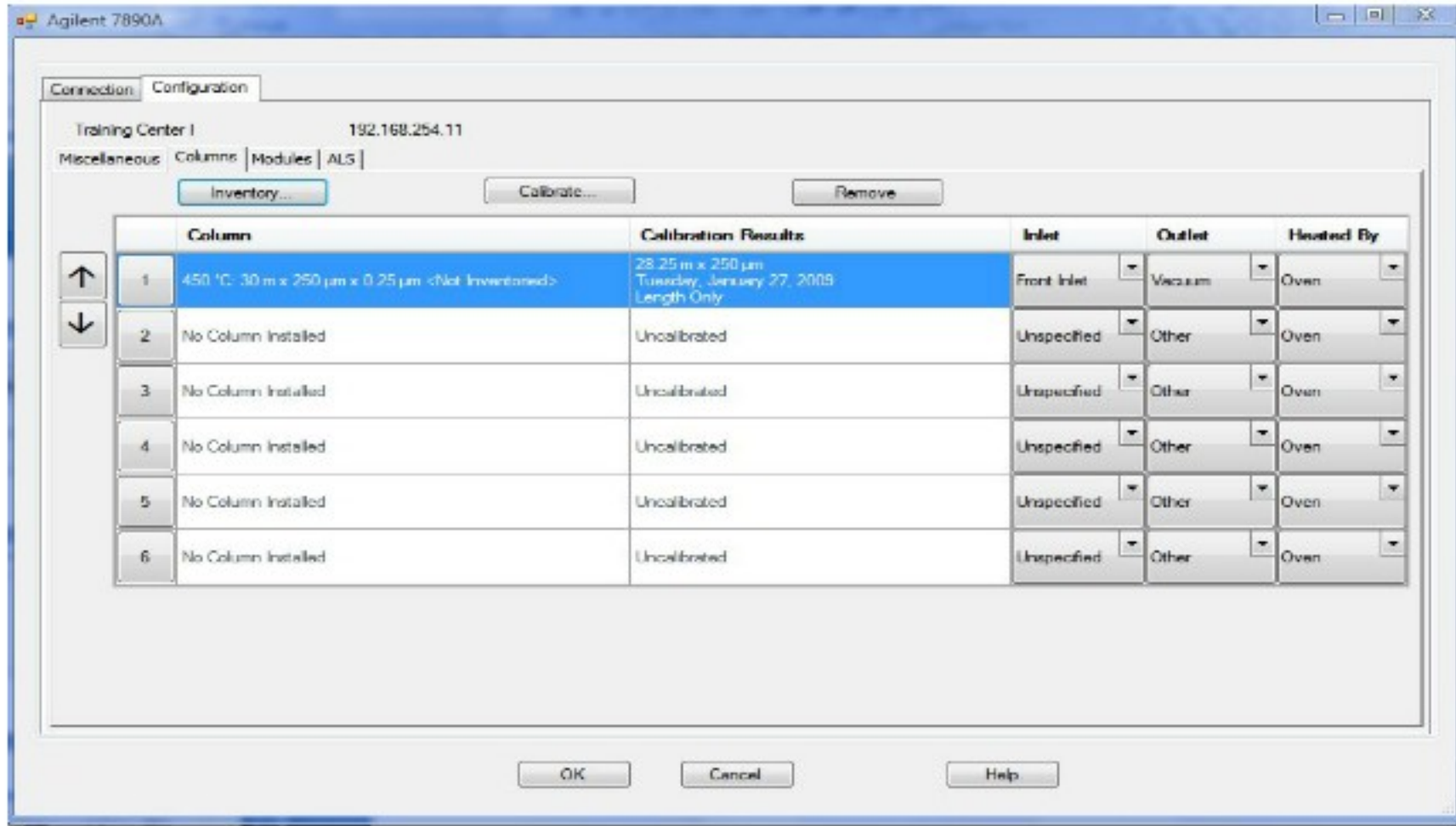
2、注射器尺寸规格配置



3、碰撞气类型配置

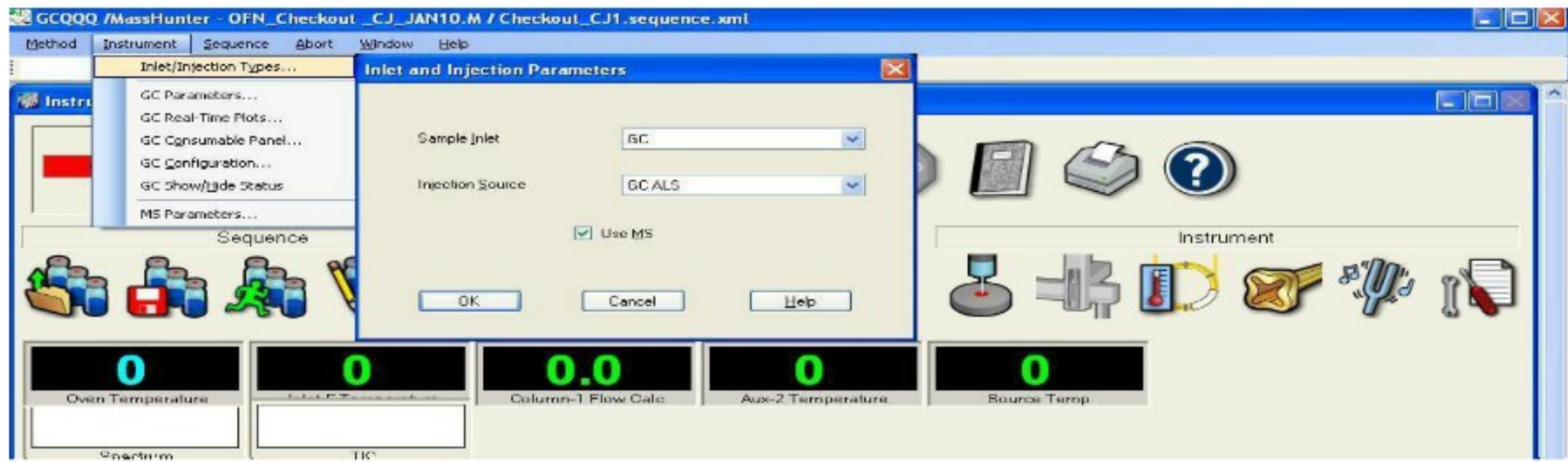


4、GC 色谱柱配置

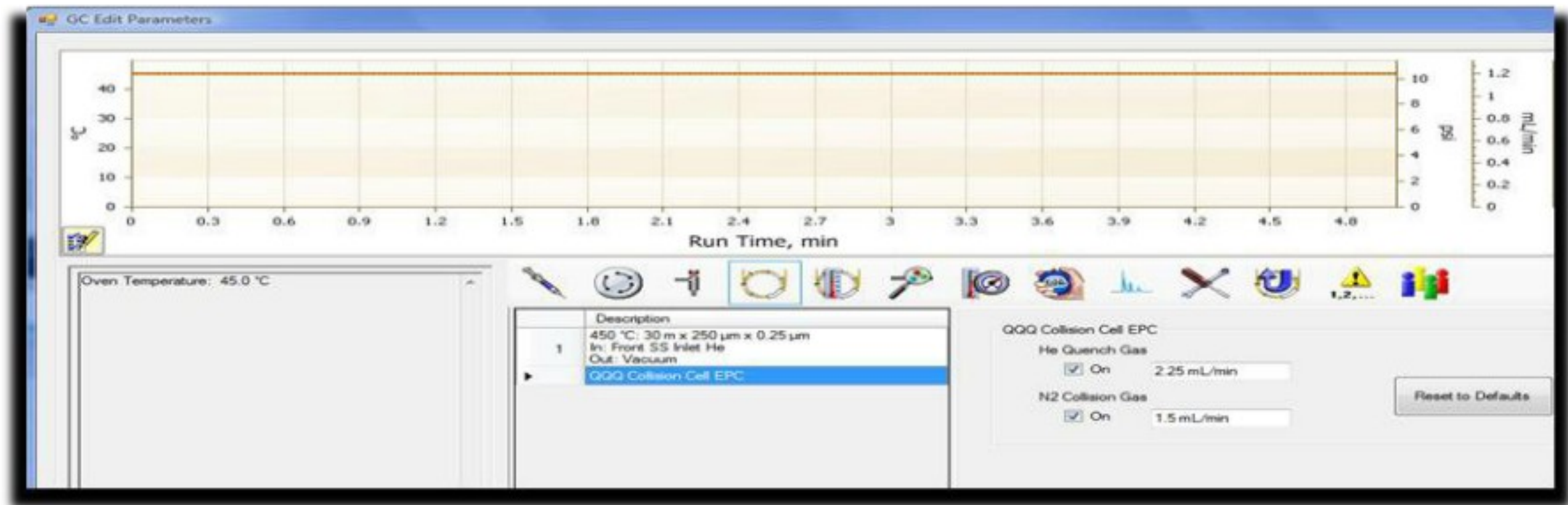


二、编辑一个完整的数据采集方法

步骤 1、设置进样口/进样类型

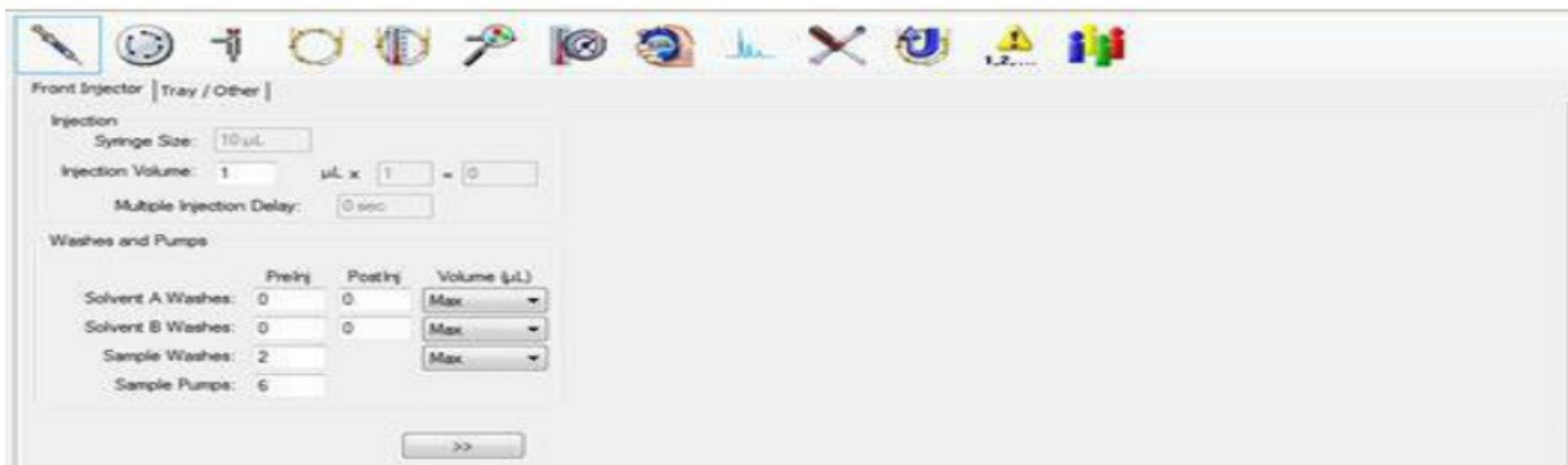


步骤 2、设置碰撞池 EPC 流量 (He:2.25ml/min, N2:1.5ml/min)



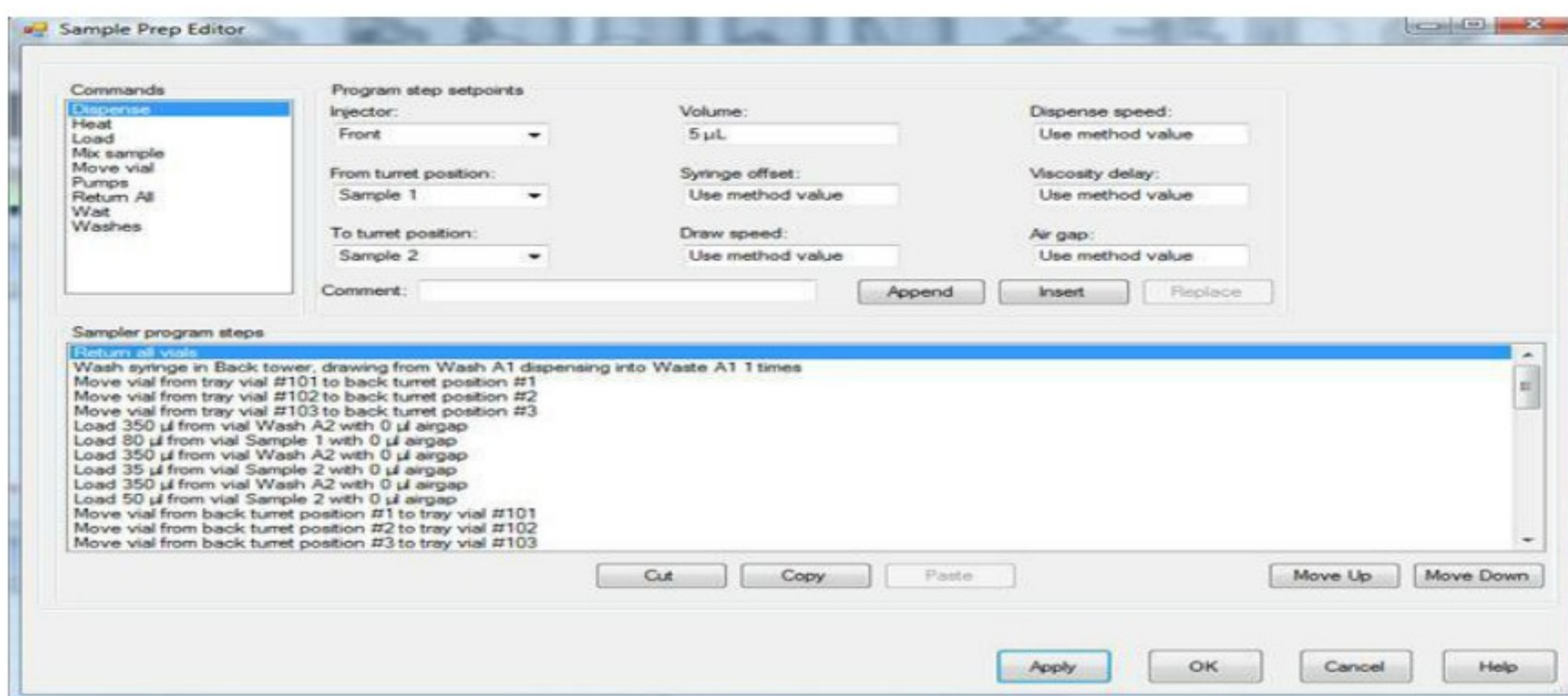
步骤 3、GC 参数设置

1、注射器参数设定

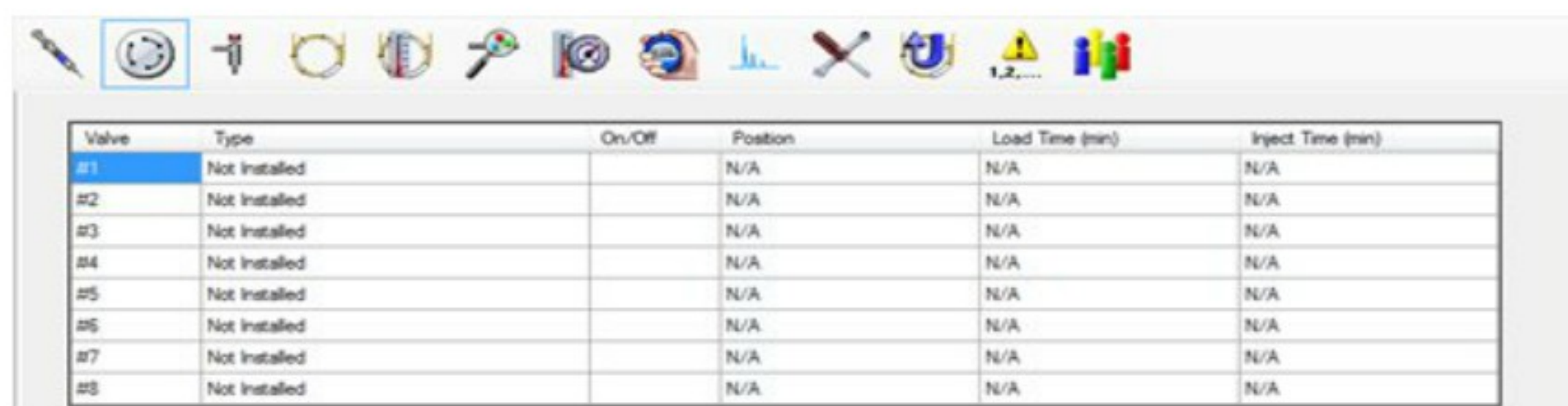


PreInj—进样前，PostInj—进样后；Volume (ul) —清洗的体积；Sample Wash—用样品洗针次数； Solvent A Wash—溶剂 A 洗针的次数； Solvent B Wash—溶剂 B 洗针的次数； Pumps—赶气泡针抽吸次数。

7693A 自动进样器样品处理界面：

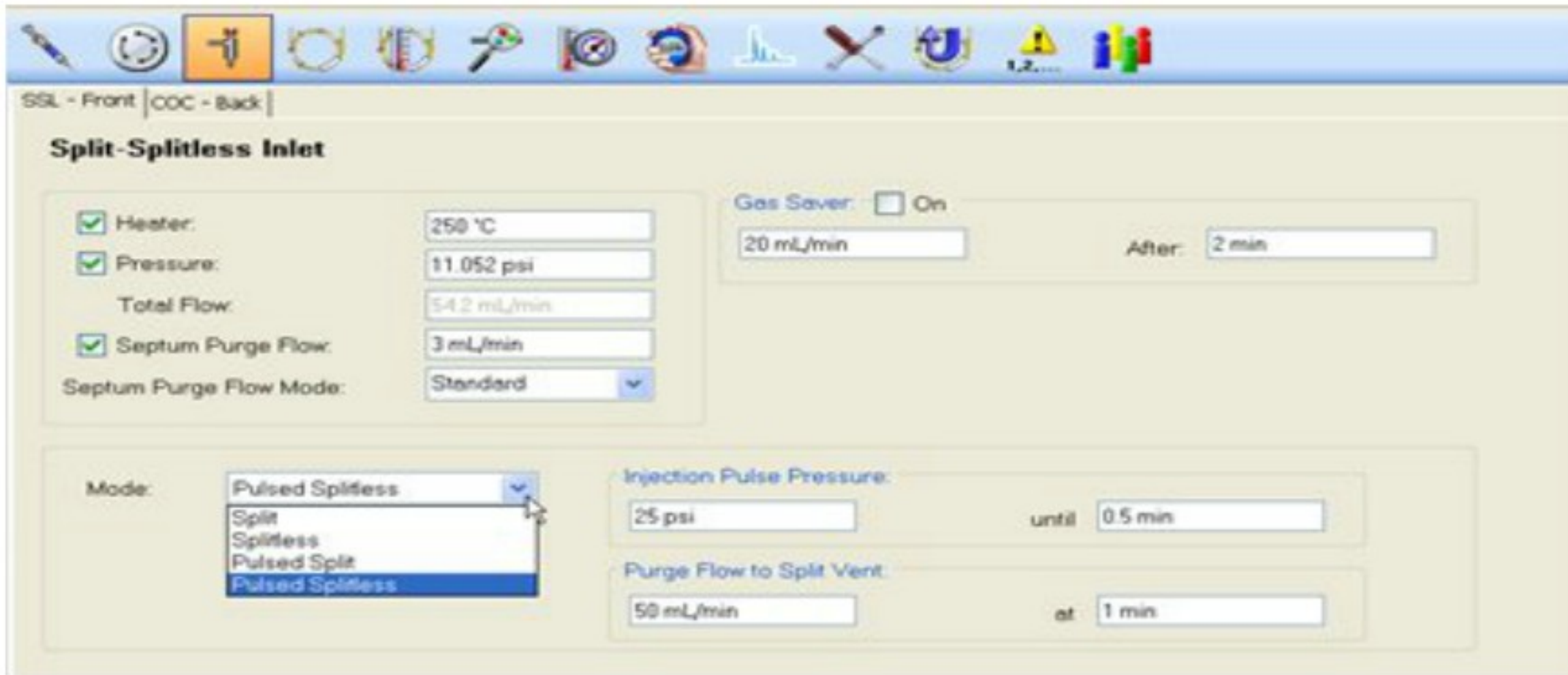


2、 阀控制设置



点击图标，进入阀设定界面。若阀用于 dean switch 切换，在 Type 区域选择类型为“Switching Valve”。

3、 分流不分流进样口参数设置



点击图标，进入进样口设定画面。点击“Mode”右方的下拉式箭头，选择进样方式：不分流方式“Splitless”或分流方式“Split”。

在 Heater 框内输入进样口的温度（如 250℃），然后选中左边的所有方框；选择“Septum Purge Flow Mode”为“Standard”，并输入隔垫吹扫流量：如：3ml/min。

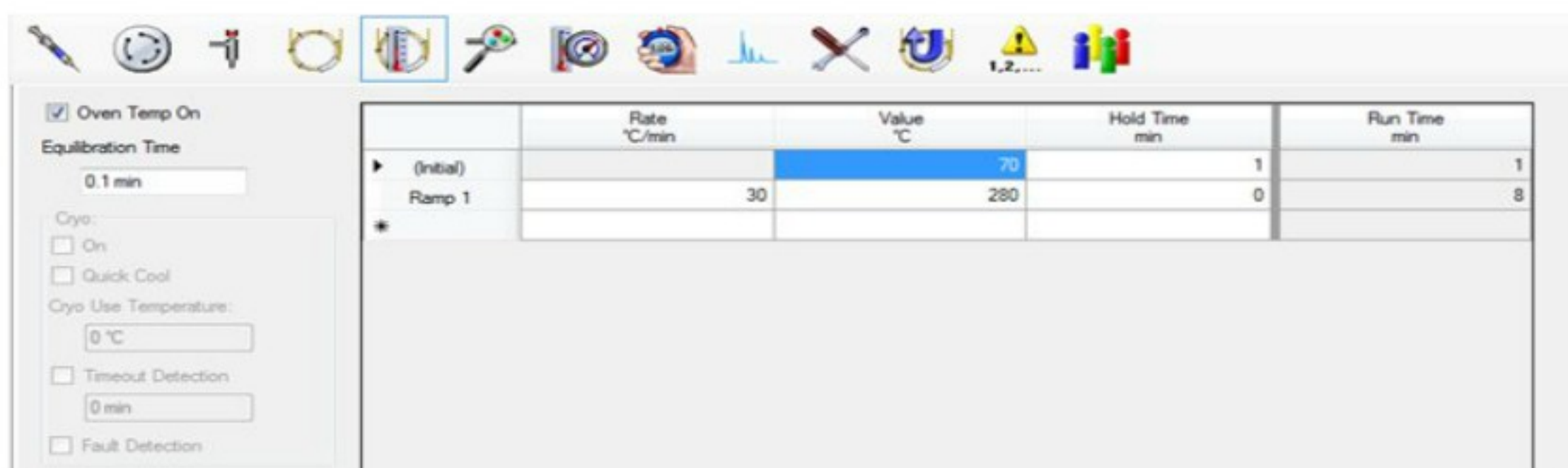
在“Purge Flow to Split Vent”下边的空白框内输入吹扫流量（如 0.75min 后 60ml/min）；如图所示，选择分流方式，则要输入分流比或分流流量。

4、 CFT 模式设置（柱流量设置）



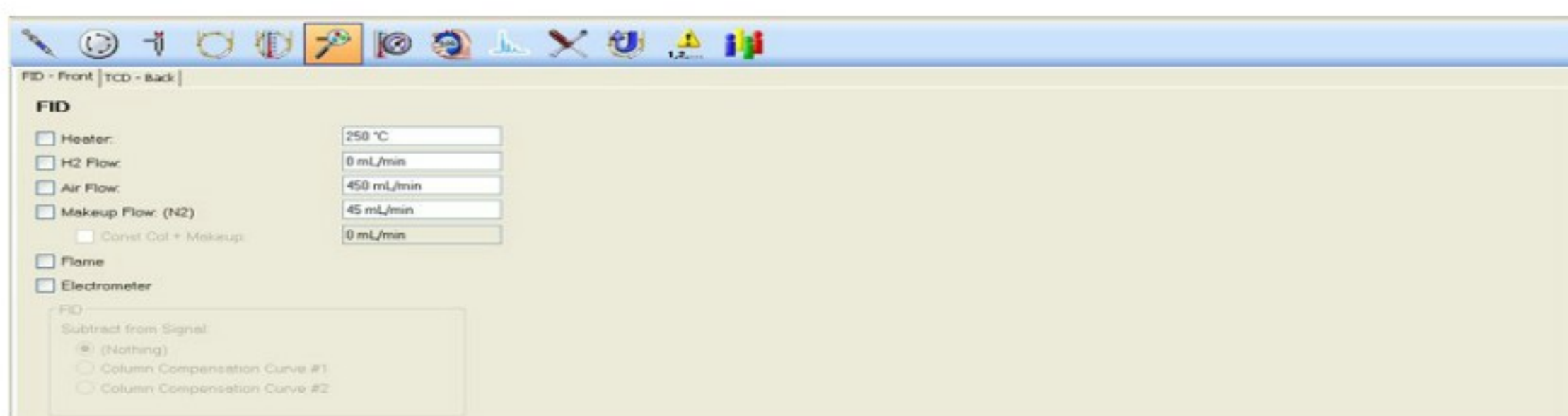
进入 CFT 设定画面，在画面中，点击“1”处进行柱 1 控制模式设定，然后选中“On”左边小方框；选择柱流控制模式，选恒流“flow”或恒压“pressure”。比如：选择恒流 flow，输入 1.7（ml/min）。

5、 柱温箱温度参数设置



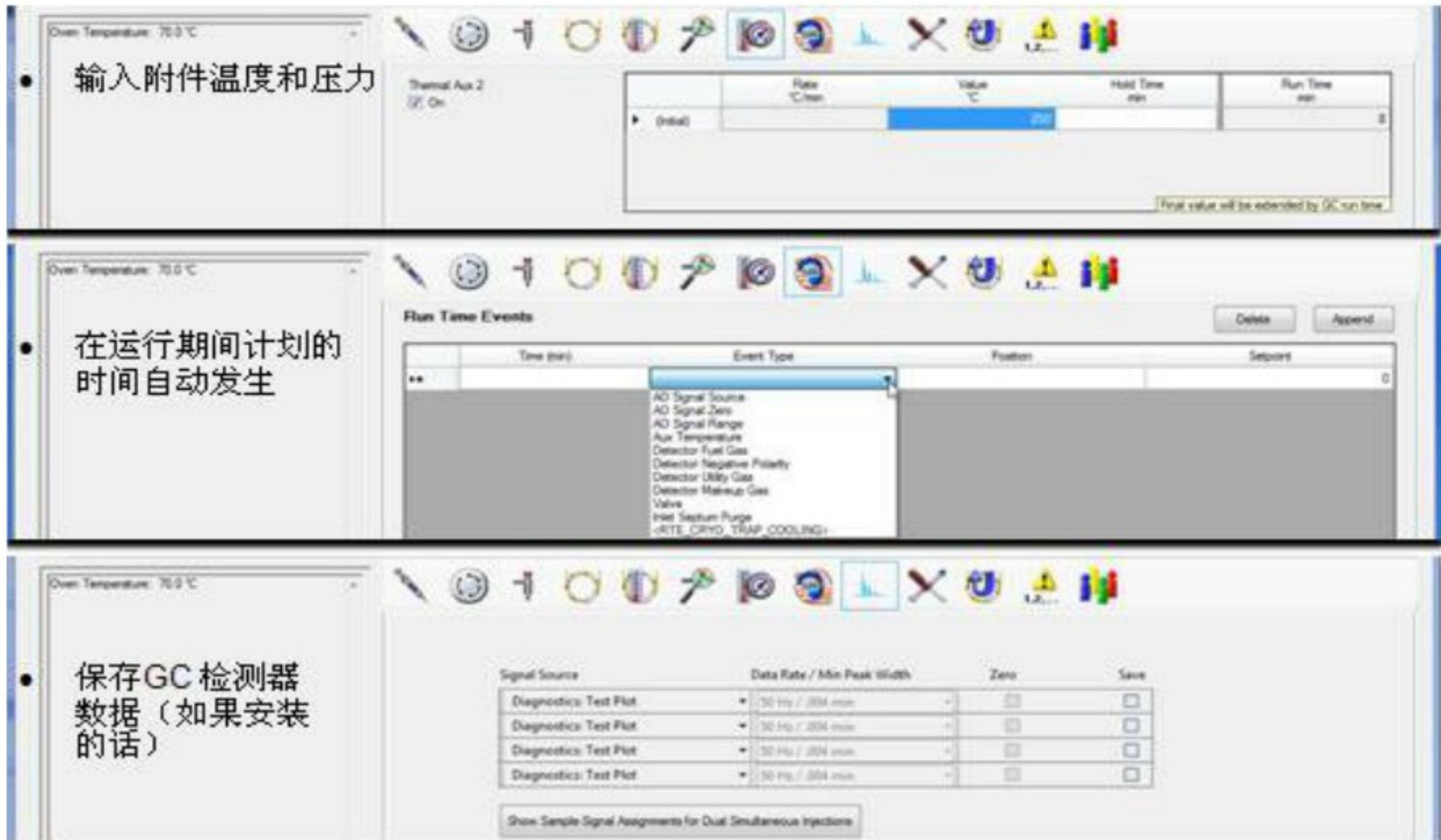
进入柱温参数设定。在温度框内输入温度，选中“Oven Temp On”左边的方框；Ramp——升温阶次；°C /min——升温速率；Hold min——保持的时间；Equilibration Time——柱子的平衡时间（如 0.5min）。

6、 GC 检测器设置



点击图标，可以进行 GC 检测器参数设置。

7、 接口温度，运行时间事件和信号设置

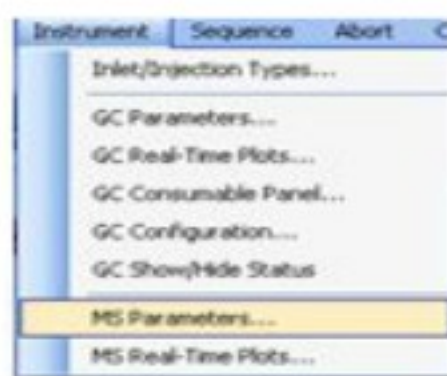


8、其他图标：配置展示、反吹图、诊断计数

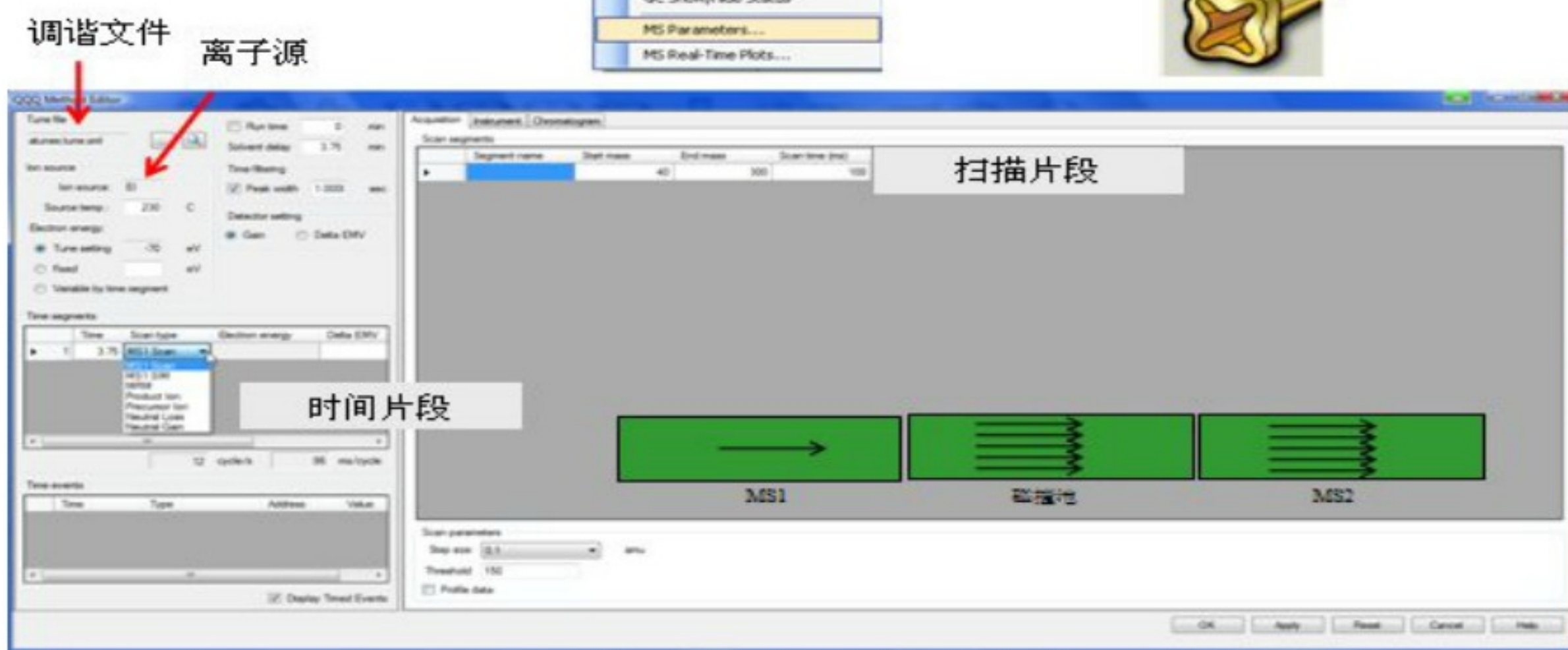
步骤 4、设置 MS 采集参数 (MRM)



1、在Instrument control中，选择Instrument菜单下的MS parameters 选项, 出现QQQ质谱参数设定窗口。

MS 参数

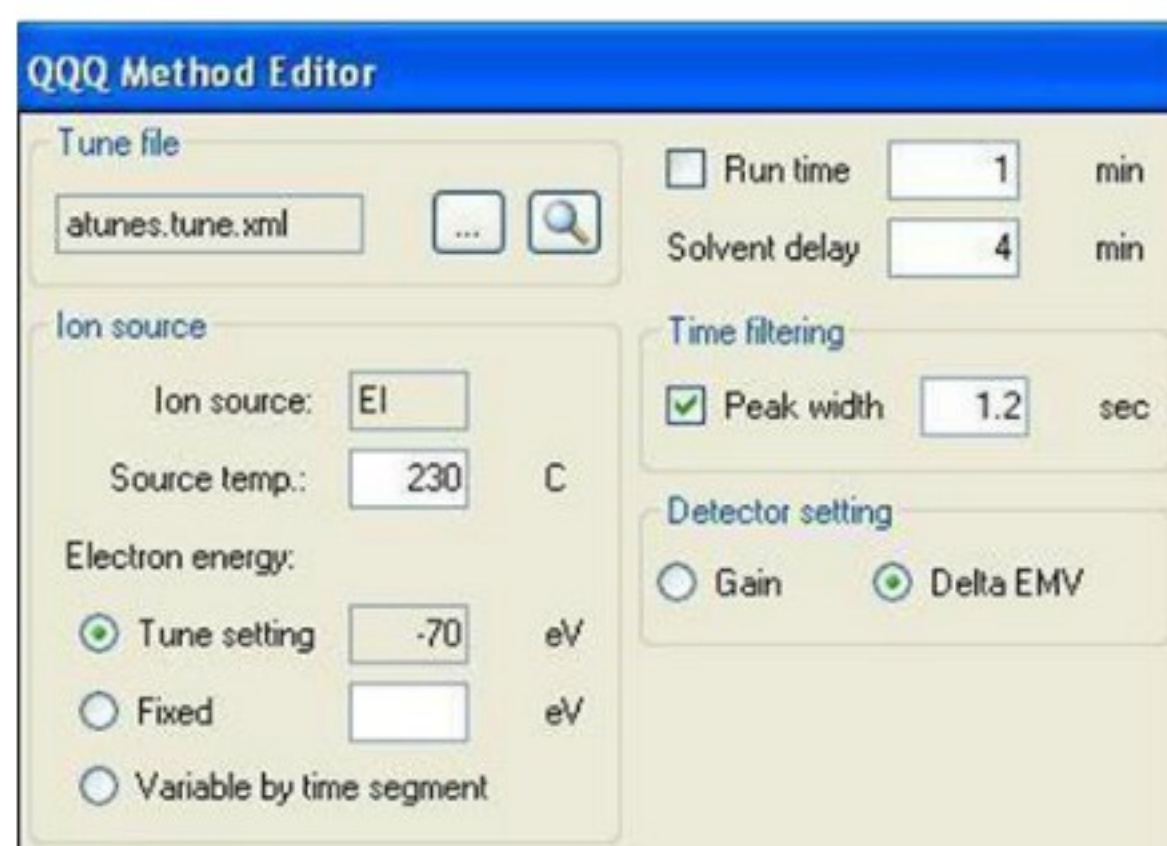


Instrument > MS Parameters
或者工具



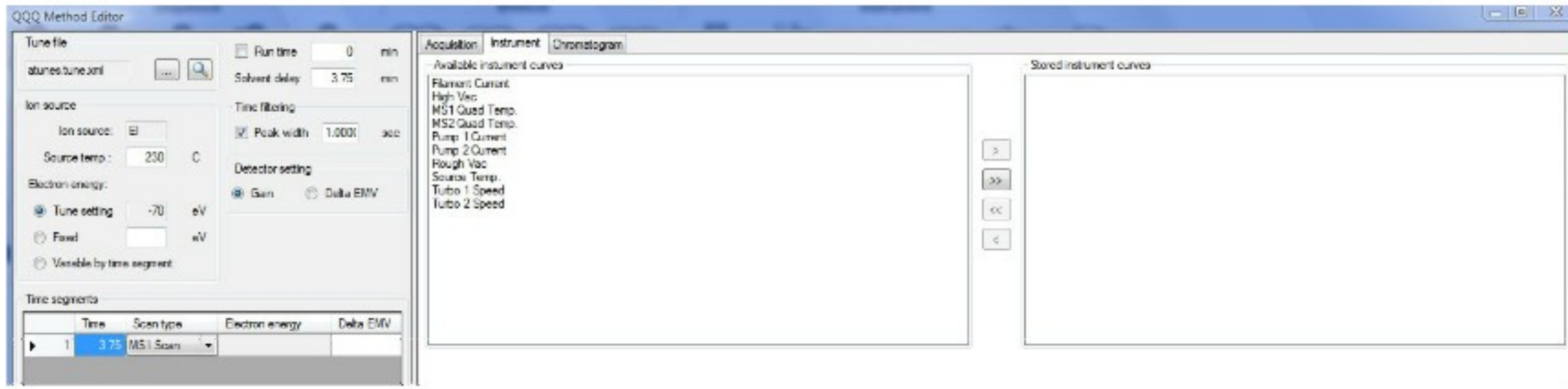
2、点击按钮 可查看所选调谐文件的详细质谱参数。点击按钮 选择所需调谐文件，一般使用自动调谐文件 atunes.tune.xml。

3、设定质谱参数



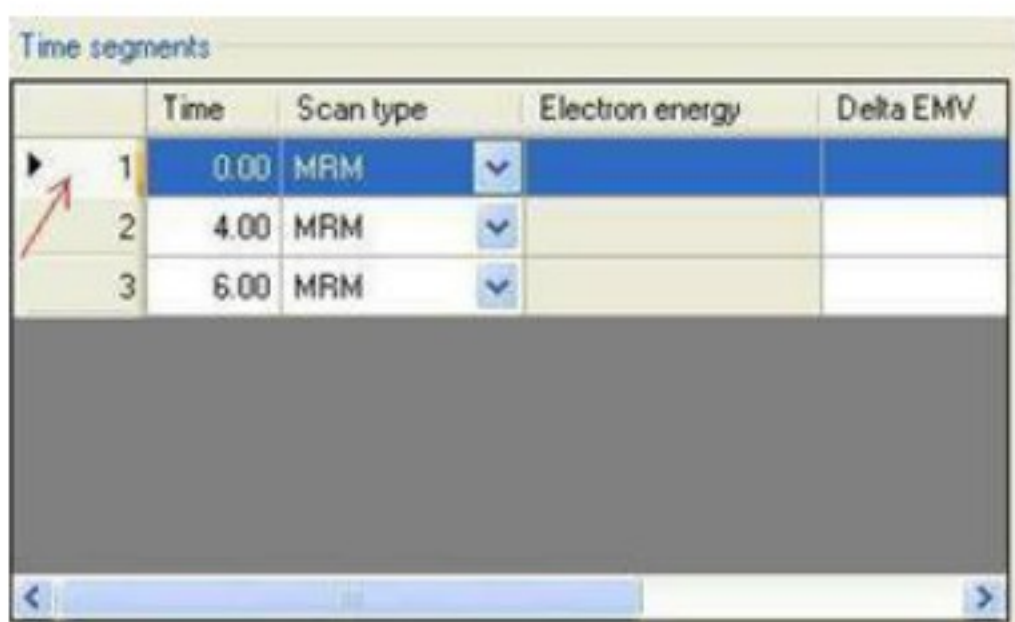
设定离子源温度 Source temp 为 230°C，电子能 Electron energy 自动设为 -70 eV。Run time 前的选择框一般不选。Solvent delay: 溶剂延迟时间；Peak width: 峰宽；Detector setting: 检测器设定；选 Gain 则使用 Gain factor 调谐参数，选 Delta EMV，检测器电压 = autotune 电压 + Delta EMV

4、选择要保存的仪器曲线

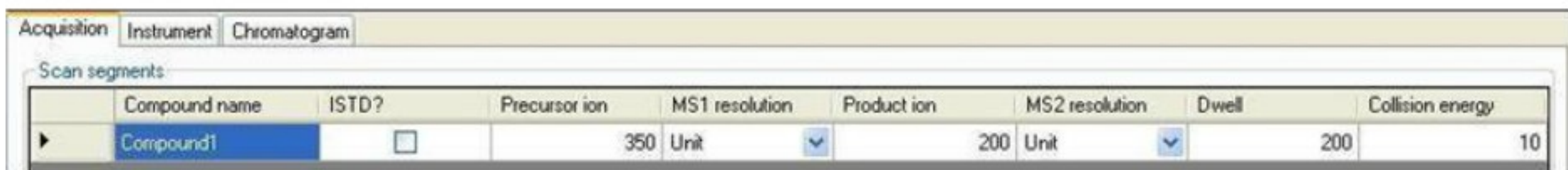


5、编辑 QQQ 质谱扫描参数的时间表（以 MRM 方法为例）

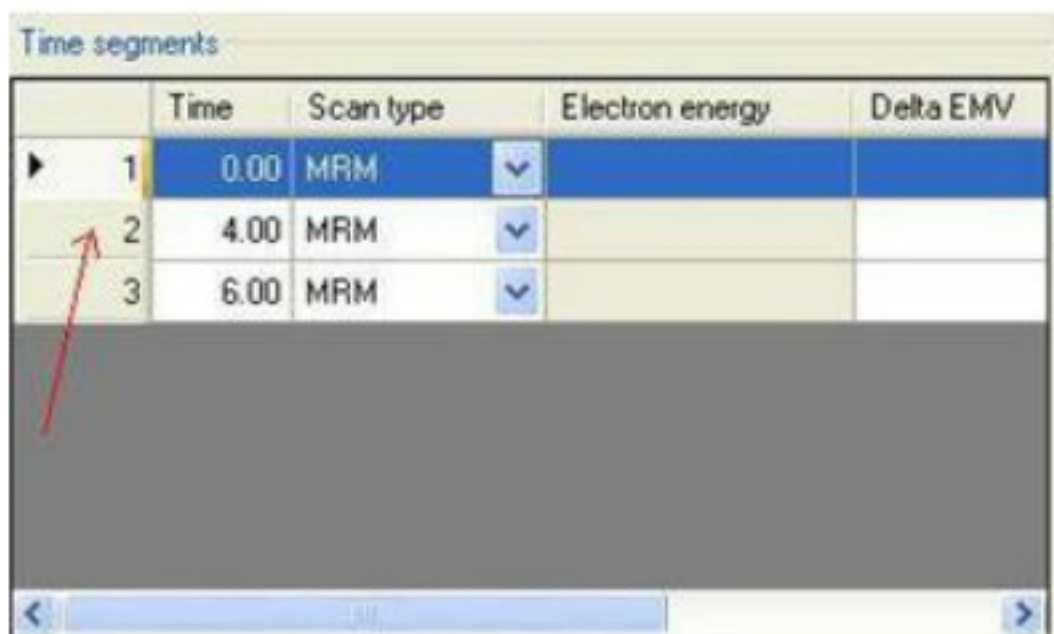
如下图，点击 1 后，编辑第一段时间段的 QQQ 扫描参数。



选 Acquisition 子选项，填入 Compound name: 化合物名称；ISTD: 内标；Precursor ion: 母离子；MS1 resolution: 母离子的分辨率；Product ion: 子离子；MS2 resolution: 子离子的分辨率；Dwell: 停留时间；Collision energy: 碰撞池能量。数值如下。



点击 2，编辑第二段时间段的 QQQ 扫描参数。



Compound name:DICH; ISTD:不选; Precursor ion:109; MS1 resolution:Wide; Product ion:79 和 47; MS2 resolution:Wide; Dwell:100ms; Collision energy:10V。

Scan segments	Compound name	ISTD?	Precursor ion	MS1 resolution	Product ion	MS2 resolution	Dwell	Collision energy
	DICH	<input type="checkbox"/>	109	Wide	79	Wide	100	10
	DICH	<input type="checkbox"/>	109	Wide	47	Wide	100	10

点击 3，编辑第三段时间段的 QQQ 扫描参数。

Compound name:D10; ISTD:不选; Precursor ion:188; MS1 resolution:Wide; Product ion:160; MS2 resolution:Wide; Dwell:100ms; Collision energy:10V。

Compound name:HCH; ISTD:不选; Precursor ion:181; MS1 resolution:Wide; Product ion:145; MS2 resolution:Wide; Dwell:100ms; Collision energy:10V。

Scan segments	Compound name	ISTD?	Precursor ion	MS1 resolution	Product ion	MS2 resolution	Dwell	Collision energy
	D10	<input type="checkbox"/>	188	Wide	160	Wide	100	10
	HCH	<input type="checkbox"/>	181	Wide	145	Wide	100	10

驻留时间设定要保证色谱峰中尽力达到 10-20 个采样点。

步骤 5、保存方法

点击 OK 退出。在 Method 下选择 Save method as. 给方法取名然后保存。



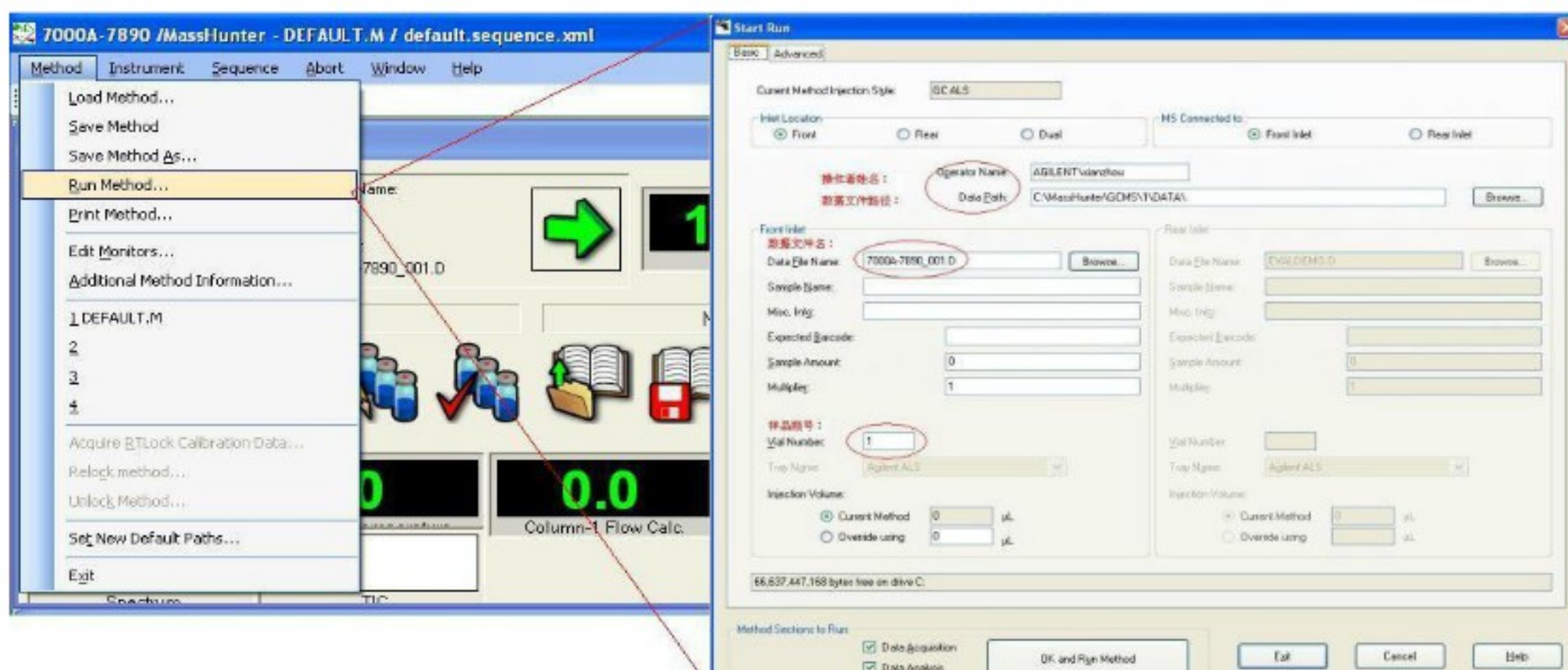
三、运行样品，采集数据

- 1、从 Method 菜单下点击 Load Method 调用一个方法 QQQAcqMethod-CE15. m。

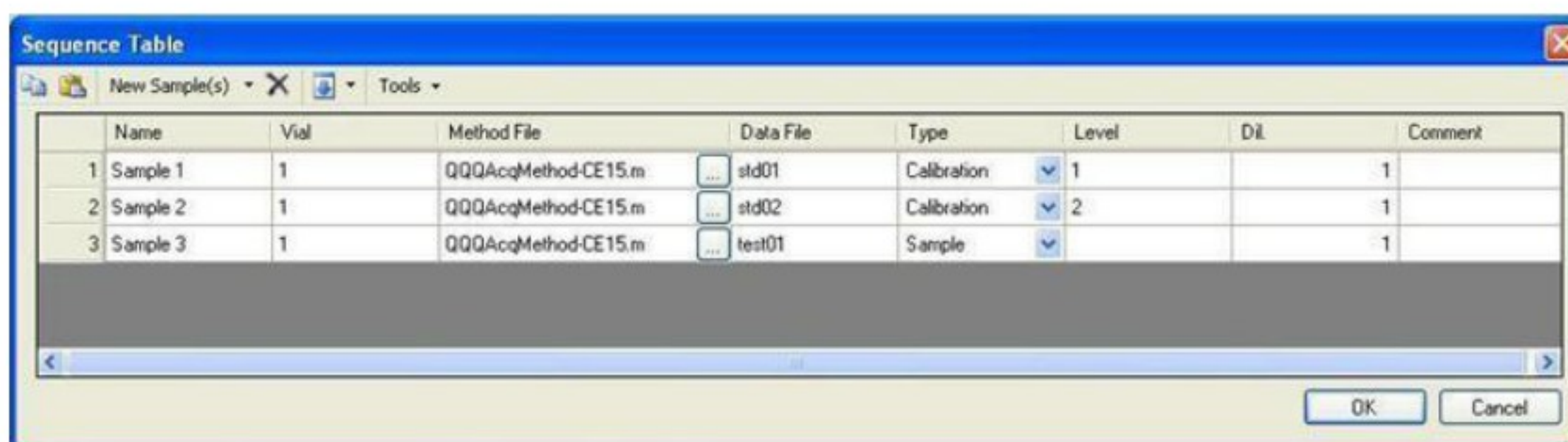


点击 OK，确认方法无错误信息

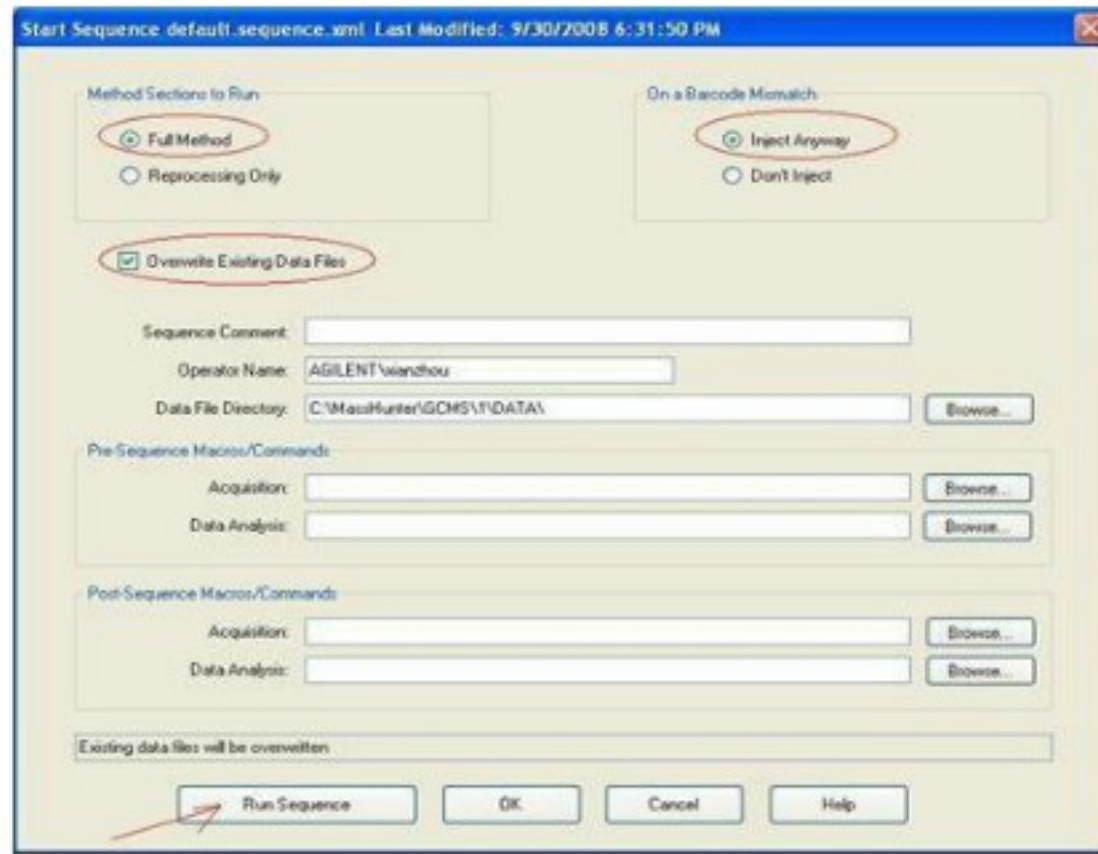
- 2、在 Method 菜单中选择 Run Method, 填入：操作者姓名、文件路径、文件名、瓶号等样品信息，点击 OK and Run Method, 运行单个样品。



- 3、在 Sequence 菜单下点击 Edit sequence 编辑一个运行序列。
依次输入样品名称，瓶号，方法名，文件名，样品类型等相关信息，点击 OK 确认。



- 4、从 Sequence 菜单下点击 Run sequence, 在序列运行窗口中依次选中 Full Method, Inject Anyway, Overwrite Existing Data Files。点击 Run Sequence 运行样品序列。

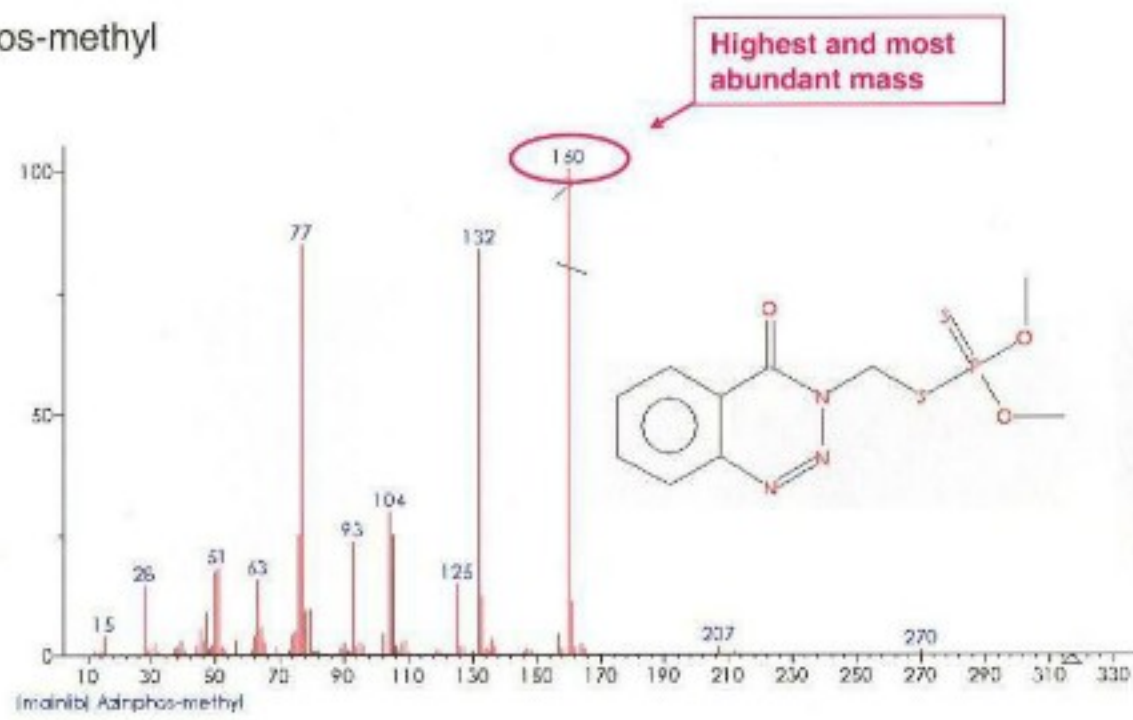


若仪器配有自动进样器则将自动完成质谱数据的采集

若为手动进样则依提示待仪器准备好后, 在进样的同时按 GC 面板上的“Start”键, 以完成数据的采集。

四、MRM 方法的开发过程

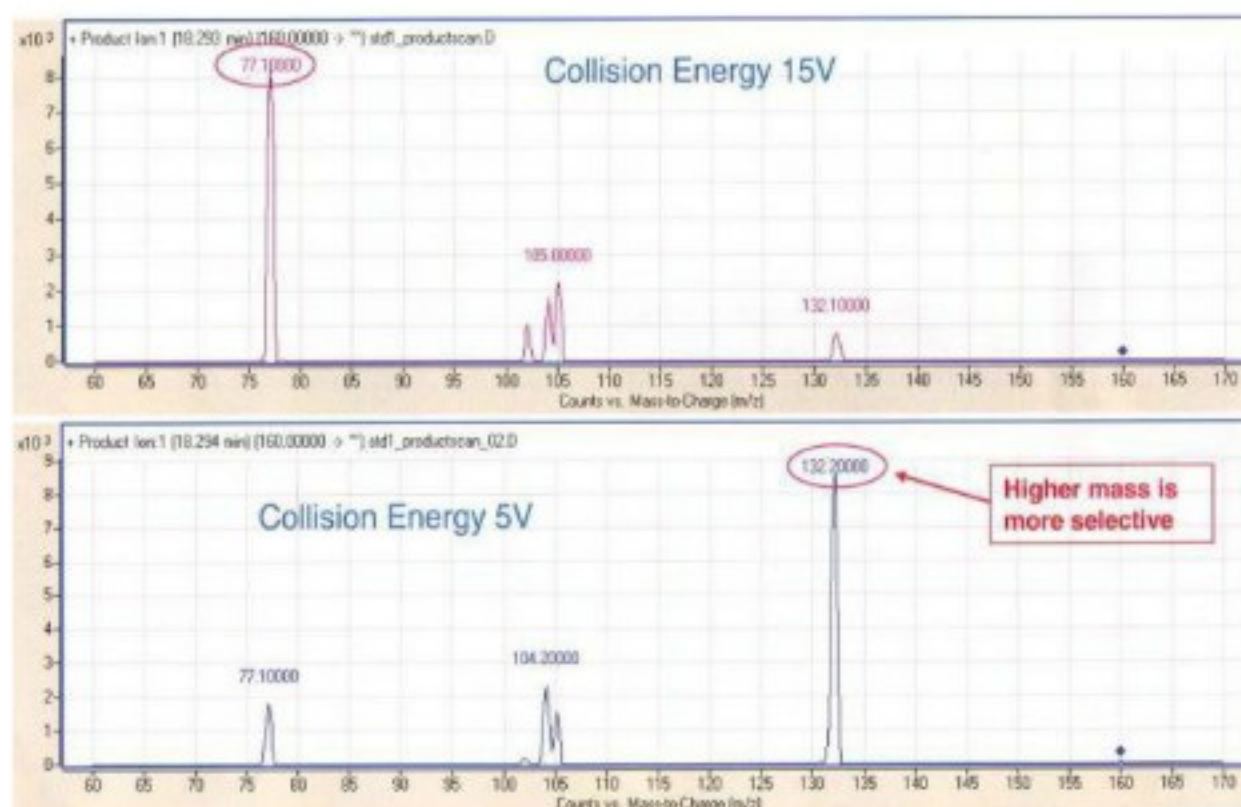
Azinphos-methyl



步骤 1

运行一个 MS1 全扫描方法, 根据所得化合物的全扫描谱图。确定 MRM 方法的母离子。

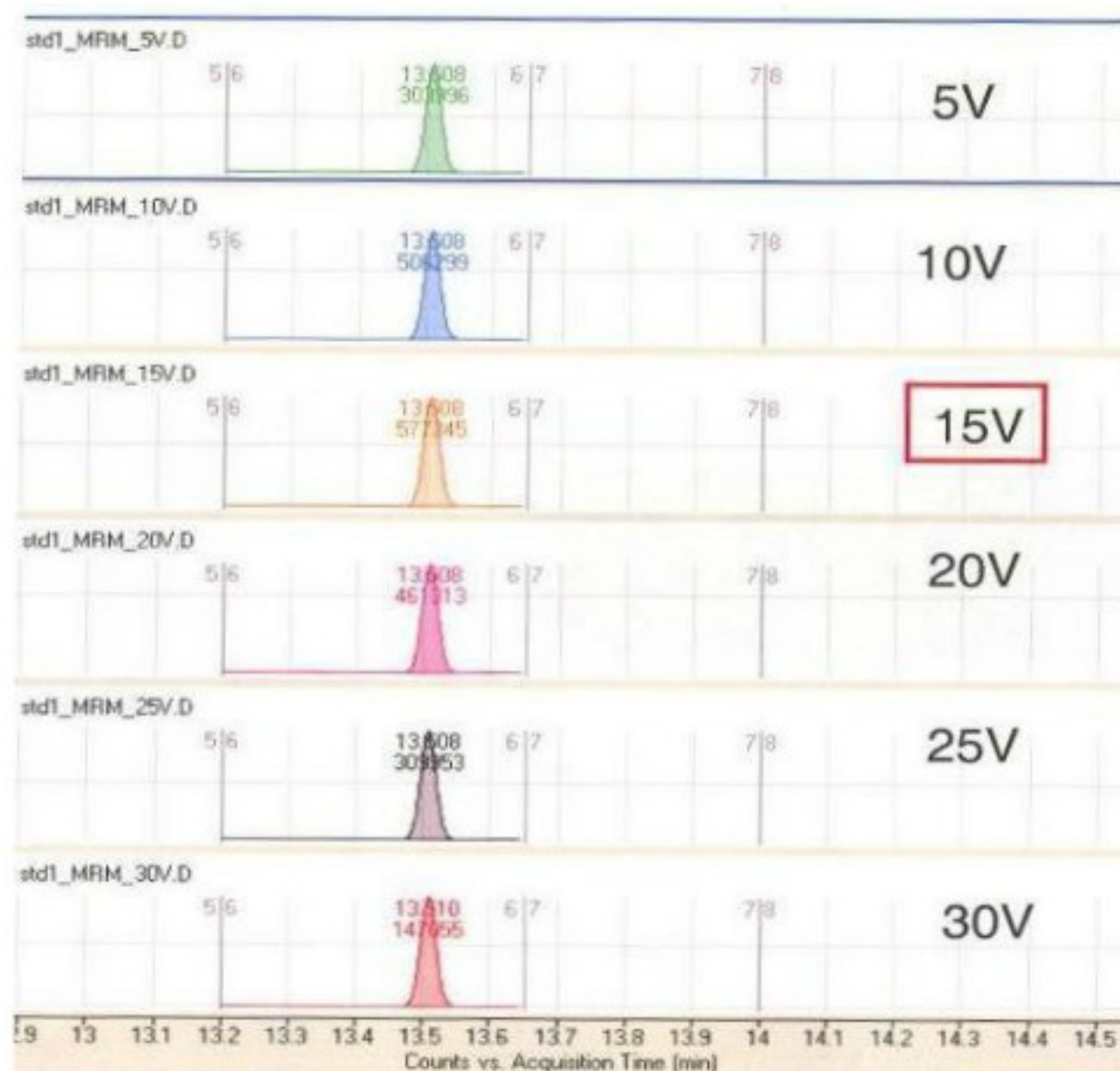
母离子一般选丰度高的特征离



步骤 2

根据步骤 1 的结果编辑一个子离子扫描的方法。调查在不同的碰撞池电压下所得的子离子扫描图。选择丰度高的特征子离子作为 MRM 方法的子离子。(一般一个母离子对应两个以上子离子)





步骤 3


设定不同碰撞池电压的运行序列。确定每个子离子的最佳碰撞能量。

建立 MRM 方法。

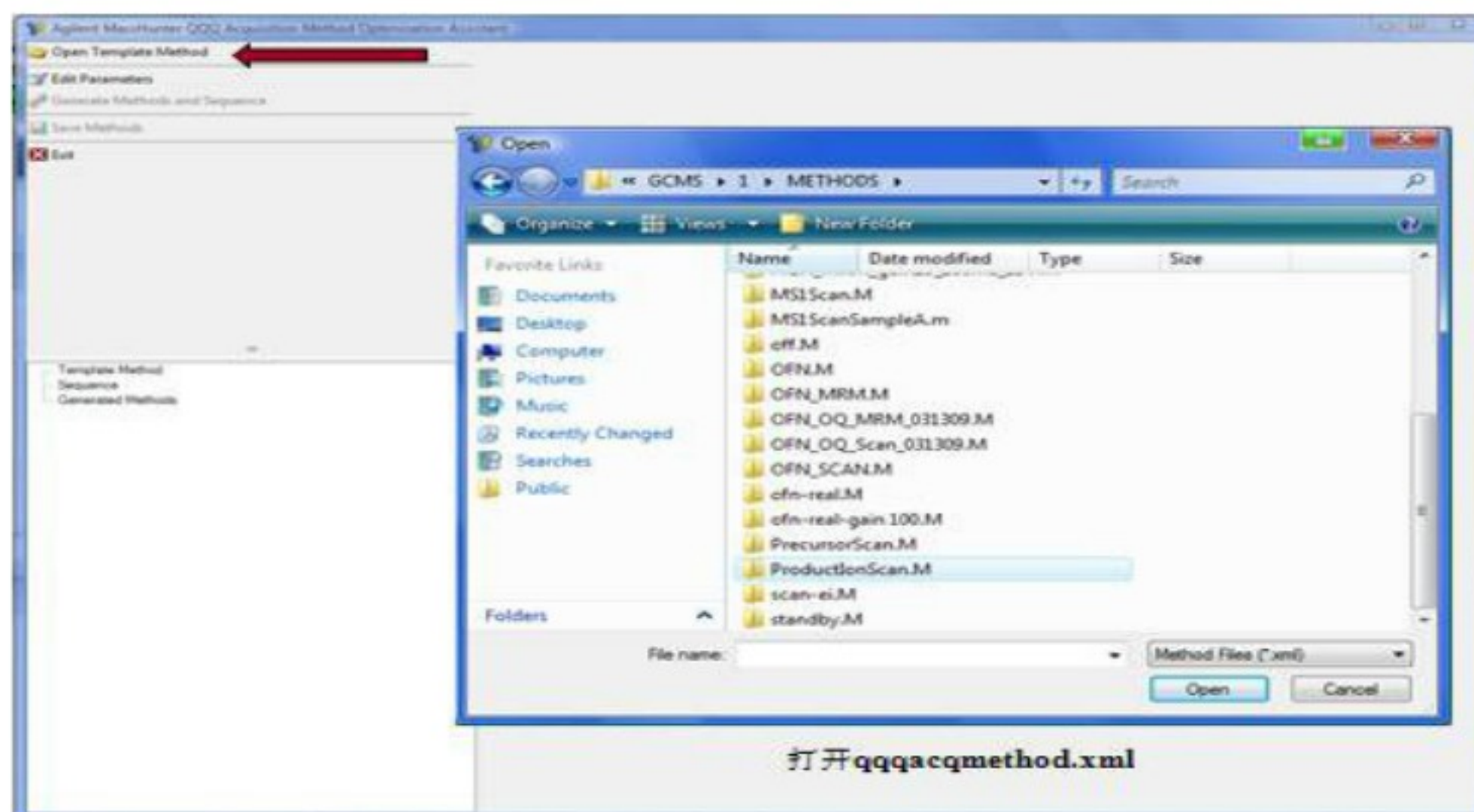
离子源参数通常保持不变。

- 使用优化的碰撞能量。
- 为了更好的准确辨认化合物，如果可能的话，建立两个定性离子。
- 优化色谱分离。

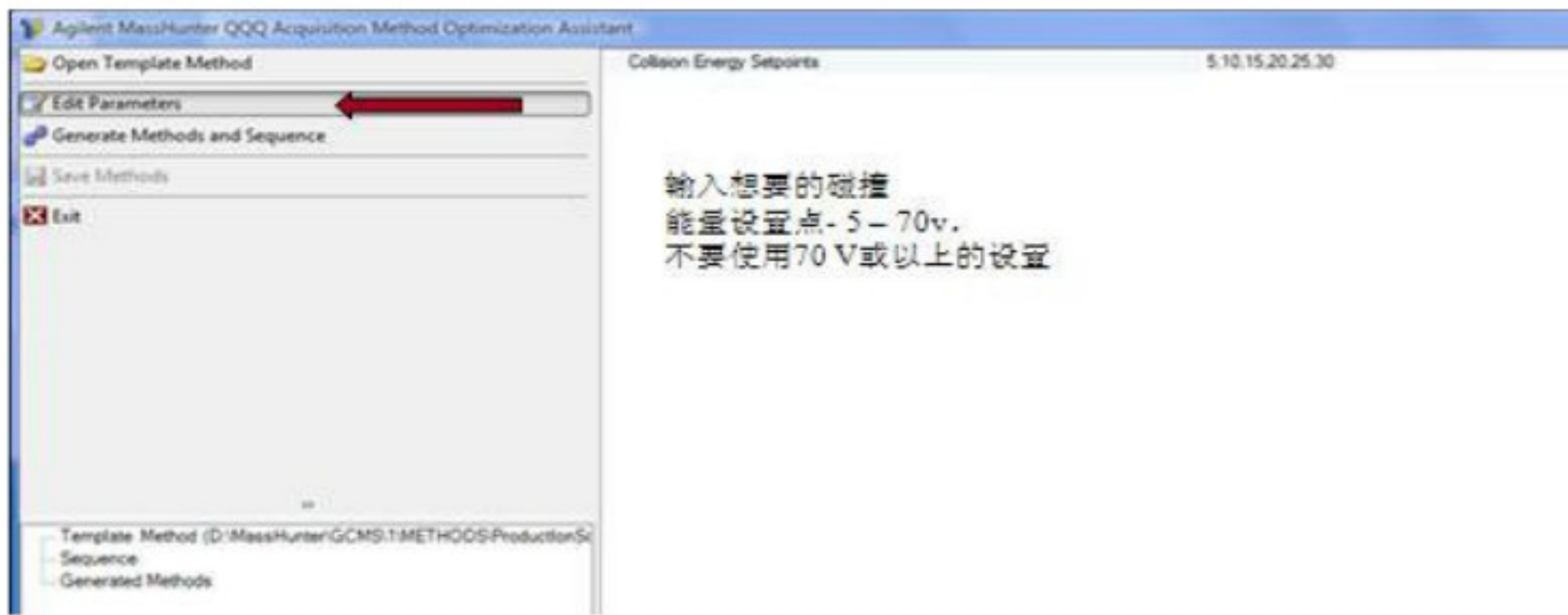
五、如何使用 QQQ 采集方法优化助手

图标：。工具自动创建必要的方法和碰撞能量优化的序列。

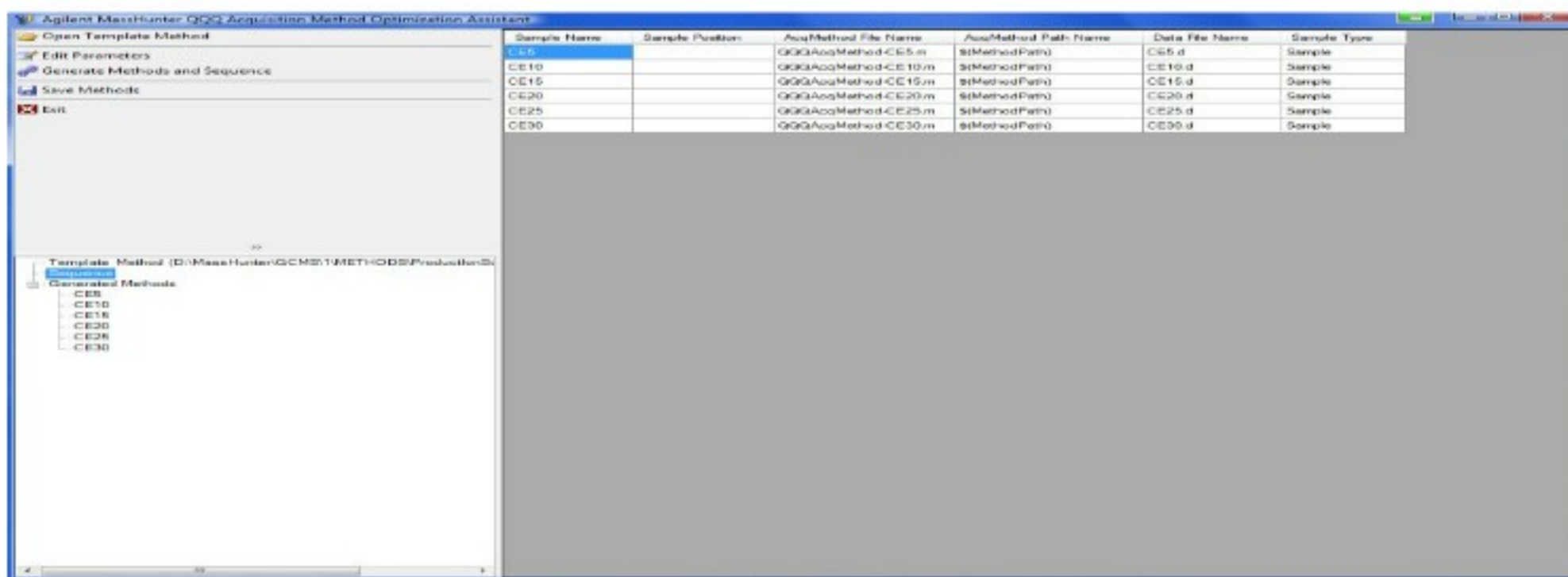
1、打开一个方法



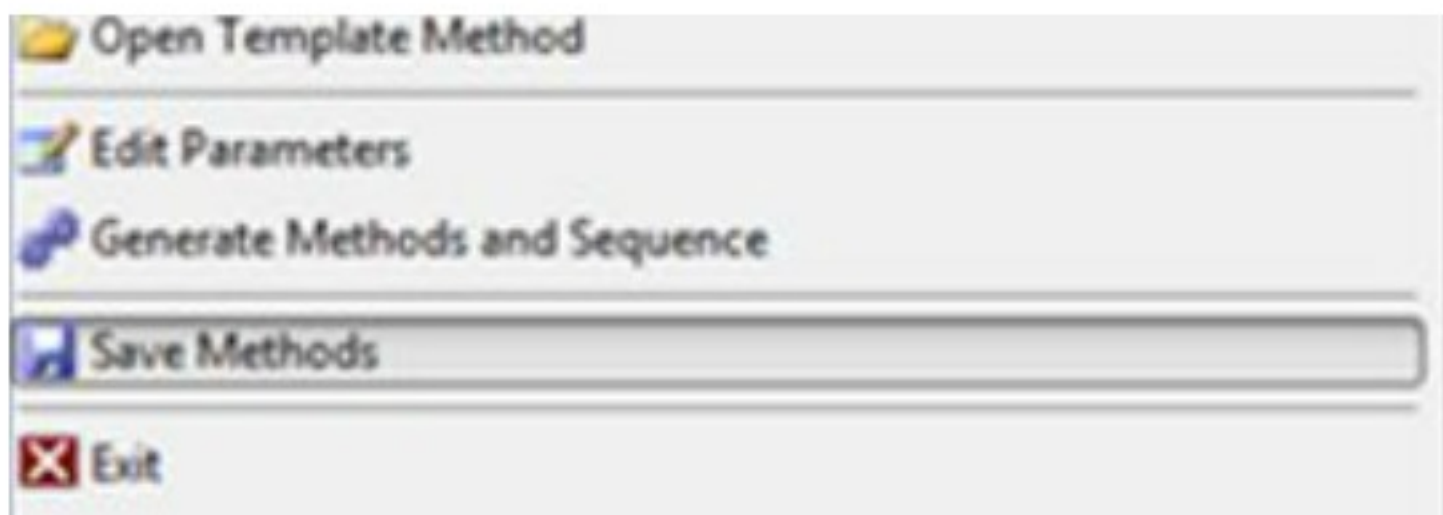
2、编辑碰撞能量



3、生成方法和序列



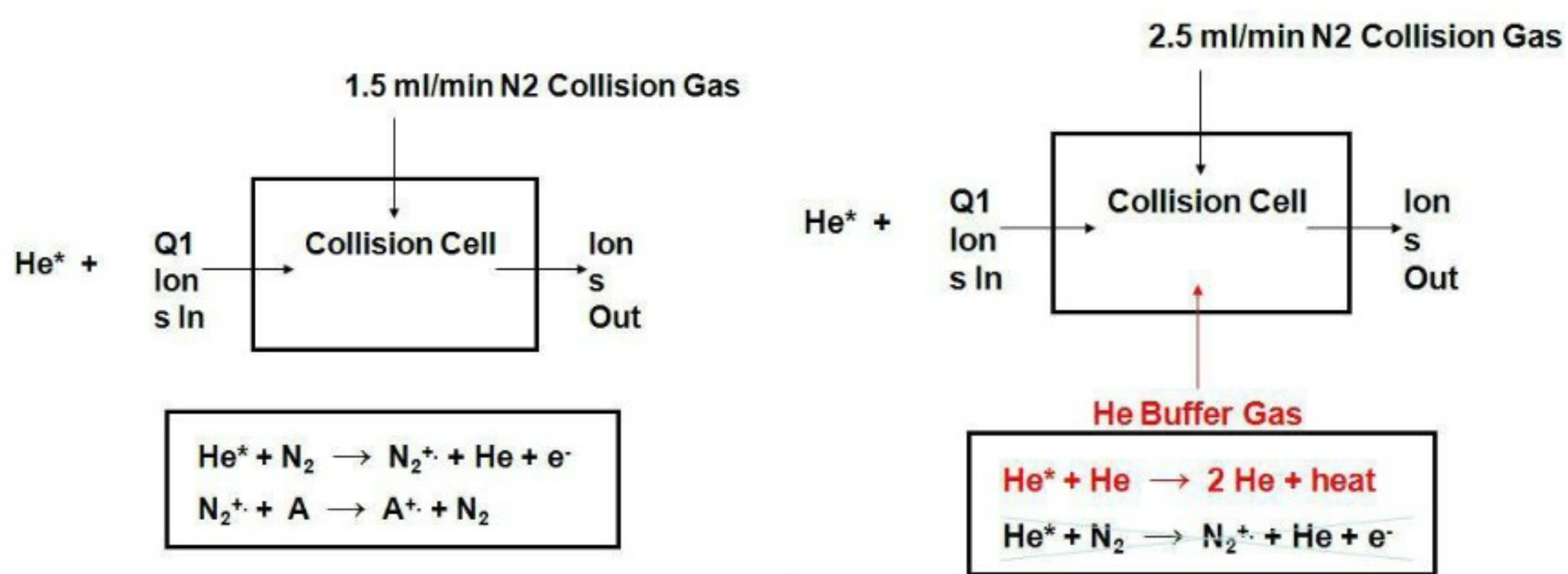
4、保存方法和序列.csv



5、在 Excel 中打开 Sequence.csv. 比较序列列表和 Excel 表, 将 Excel 表格复制和粘贴到序列列表中.

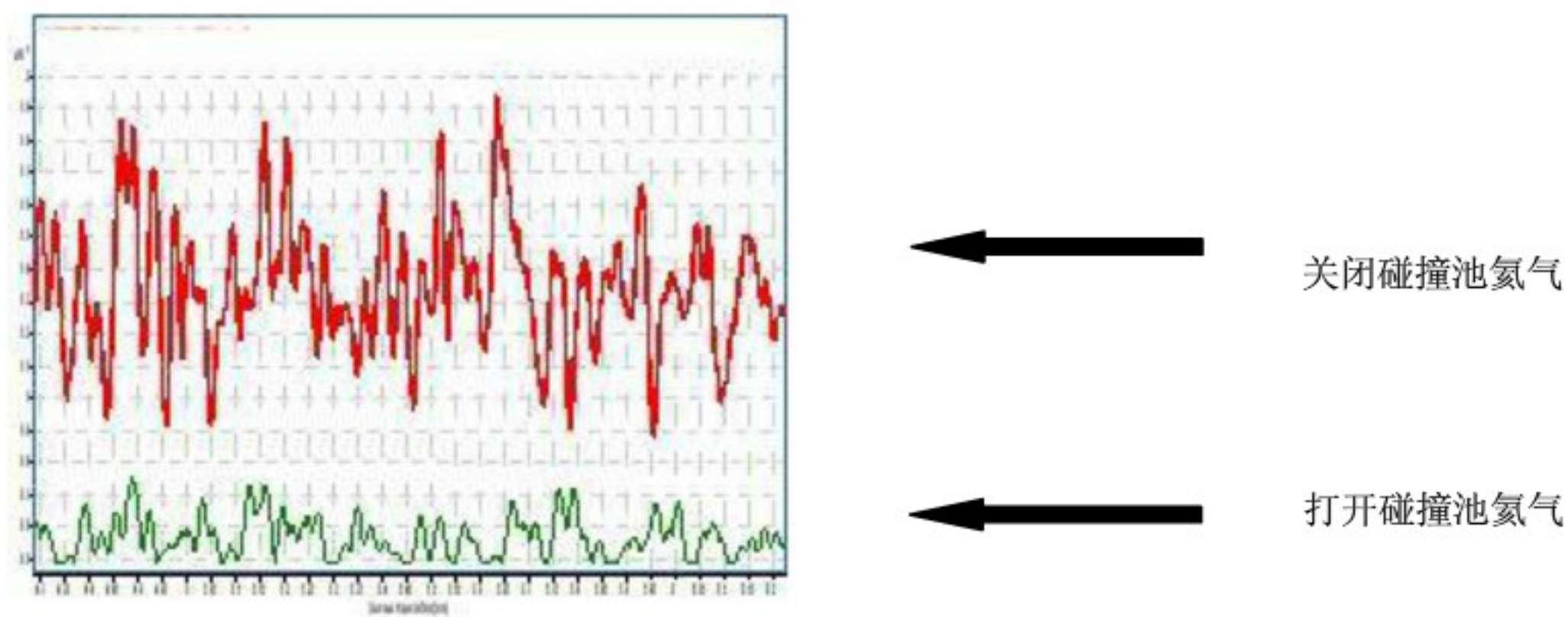
Name	Val	Method File	DA Method Path	Data File	Type
1 CE5	1	QQQAcqMethod-CE5.m	D:\MassHunter\GCMS\1\METHODS\ProductionScan	CE5.d	Sample
2 CE10	1	QQQAcqMethod-CE10.m	D:\MassHunter\GCMS\1\METHODS\ProductionScan	CE10.d	Sample
3 CE15	1	QQQAcqMethod-CE15.m	D:\MassHunter\GCMS\1\METHODS\ProductionScan	CE15.d	Sample
4 CE20	1	QQQAcqMethod-CE20.m	D:\MassHunter\GCMS\1\METHODS\ProductionScan	CE20.d	Sample
5 CE25	1	QQQAcqMethod-CE25.m	D:\MassHunter\GCMS\1\METHODS\ProductionScan	CE25.d	Sample
6 CE30	1	QQQAcqMethod-CE30.m	D:\MassHunter\GCMS\1\METHODS\ProductionScan	CE30.d	Sample

附录：碰撞池理论



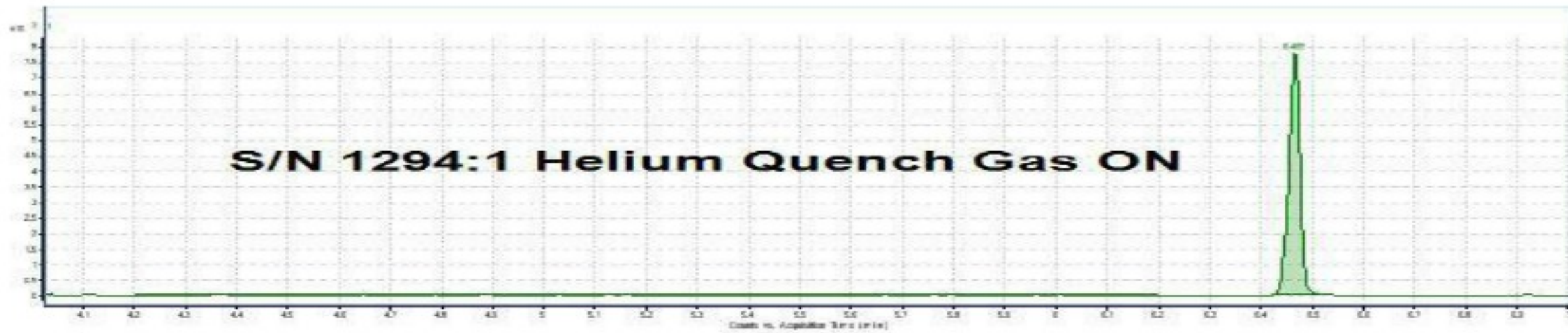
碰撞池氦气抑制效应，降低了热氦离子带来的噪音。

打开和关闭氦气的噪音对比



打开和关闭氦气，样品信噪比的变化





注意

包含在本手册中的内容若在后续版本中有任何更改，恕不另行通知。

安捷伦科技有限公司不对本手册及其所包含的信息做出任何的担保。

安捷伦科技有限公司不对因提供、使用或执行本文档或其中所包含的信息而造成的任何错误或任何意外或附带的损失承担责任。

手册中的内容未经安捷伦科技公司的事先同意和书面许可，不得拷贝或复制。

售后服务中心电话：800-820-3278

中文网站地址：<http://www.agilent.com/chem/cn>