

H[®]



HP 5973 MSD
PCI/NCI

硬件手册



惠普公司版权所有

版权所有,在事先未得到书面许可情况下,复制、修改和翻译本书均属侵权,符合著作权法律者例外。

出版记录

发行号
G1999-97027

第一版, 8/99
中国印刷

授权说明

本书中有关信息,如有变动恕不另行通知。

惠普公司不对本材料包括由此引出的任何商务和特种用途承担责任。

惠普公司不对本手册中可能有的错误或与装置、性能及材料使用有关内容而带来的意外伤害和问题负任何法律责任。

惠普公司不对非本公司出售的软件承担责任。

噪声安全认证

仪器的识别

每一台 HP 5973 MSD 仪器左前侧有 10 位数字的序列号用于它的识别,在 CI 升级设备的流路模块上有序列号。

您要了解有关您的仪器和 HP 公司联系时请写明仪器的十位序列号,以及流路模块上有序列号(有必要时)。

写 HP 5973 MSD 的十位序列号,以及流路模块上有序列号(有必要时)。

MSD 序列号 #:

HP 5973 MSD 型号类别

HP 5973 MSD 装有扩散泵或分子涡轮泵。MSD 的化学电离只装配涡轮泵。序列号标签表明产品编号,它说明仪器是属于哪一类型的 MSD

G1098A = 扩散泵
G1099A = 涡轮泵
G1999A = CI (涡轮泵)

手册的约定

注意

注意是提醒您务必按规定步骤操作否则会毁坏仪器。

警告

警告是您务必按规定步骤操作否则会有人身伤害。

零部件号

在本手册把 HP 公司的零部件号写在品名后面的括号中,或在零部件部分写在表格中,一般上 HP 的零部件号是四位数跟着四位数,如 (1234-1234) 或五位数跟着五位数,如 (12345-12345)。

一些工具和用具名单中没有零件号就不能从 HP 公司买到,此类物品大都可以从其它实验用品公司买到。

安全知识

安全标志

(在仪器上)

X 指操作说明

Z 指危害电压

H 指灼热表面

P 指接地端

安全级别

HP 5973 M S 质量选择性检测器 (MSD) 属于 Safety Class I 仪器并按 IEC 发表的 1010-1 控制和实验室用电器设备的安全要求而设计和测试的。

警告

接到电源上的 MSD 如果没有接地保护会造成操作人员受电击或损坏仪器,同样的如果在 MSD 仪器的里外没有连接保护性地线也会造成操作人员受电击或损坏仪器

警告

在更换熔断丝时一定要使用规定电流和规定的型号,如果使用不合格的熔断丝或让熔断丝盒短路会造成操作人员受电击或损坏仪器。

警告

一定要避免带电调节、维护和修理仪器,必要时只能让有经验的知道如何可避免受伤害的训练有素的人操作。

*安全知识*在仪器盖背面板继续有说明。

目录

第一章	概述
	性能指标 , 9
	反应气和调节阀 , 10
第二章	硬件介绍
	CI 离子源 ,14
	反应气体流量控制模块 ,16
	EI/CI GC/MSD 接口 (CI 接口),20
第三章	化学电离原理
	化学电离简介 ,22
	正的化学电离原理 ,24
	负的化学电离原理 ,30
第四章	CI 的安装挖掘潜力
	CI 安装 ,37
	CI MSD 放气 ,38
	取下 CI MSD 盖板 ,39
	MSD 抽真空 ,40
	从 CI 切换到 EI,44
	从 EI 切换到 CI,45
	安装 CI 离子源 ,46
	安装 CI 接口堵头 ,48

Contents

第五章

CI 操作

CI 操作 ,51
安装 CI 操作软件 , 52
设置甲烷气体流量 ,54
CI 自动调谐 ,56
正 CI 自动调谐 (甲烷反应气),57
负 CI 自动调谐 (任何反应气),58
检验正 CI 的性能指标 ,59
检验负 CI 的性能指标 ,60
反应气流量控制模块的操作 ,61
监测高真空压力 ,62
使用其它反应气体 ,64

第六章

故障排除

故障排除方法和技巧 ,69
漏气 ,70
与压力相关的现象 (概述),74
无反应气流量而真空很差 ,75
有反应气流量但压力很高 ,76
反应气流量改变压力不变 ,77
与信号相关的现象 ,78
无峰 ,79
无反应气信号或信号很弱 ,81
反应气离子正常 , 无 PFDDT 信号或信号很弱 ,83
过高的噪声信噪比很低 ,84
在 m/z 19 出强峰 ,85
出现 m/z 32 峰 ,86
与调谐相关的现象 ,87
反应气的离子比例难调节或不稳定 ,88
高的电子倍增器电压 ,89
不能完成自动调谐 ,90
峰宽不稳定 ,91

第七章

维护维修

清洗 CI 离子源 ,95

减小氨气对前级泵的伤害 ,96

更换甲烷 / 异丁烷的气体净化器 ,97

重装 CI 校正标样的小瓶 ,98

吹扫 CI 校正气阀 ,99

连接真空规控制器 , ÷ 100

清洗反应气体的输入管线 ,102

第八章

零部件

GC/MSD 接口部件 ,106

CI 离子源部件 ,108

流量控制部件 ,110

密封部件 ,112

其它部件 ,113

性能指标,9
反应气体和调节阀,10

概述

概述

本手册包括 HP 5973 CI MSD 的操作和维修说明, 作为 HP 5973 MSD 硬件手册的一个补充材料。CI 的全部硬件是由 CI 离子源、CI/MSD 接口, 反应气体总流量控制器及有关的电子部件组成。数据系统软件包括安装及调谐的程序。CI 的自动调谐使用 Perfluoro-5.8-dimethyl-3,6,9-trioxidodecane(PFDTD) 作为校正用的标样, 并且使用甲烷气。

第一章给出仪器性能规格指标及列出一些使用的气体。

第二章介绍化学电离的基本原理及其优点。

第三章介绍 CI 的硬件及其功能。

第四章 CI 的使用说明。

第五章讨论操作中可能遇到的一些问题及其原因。

第六章讨论日常维护可能遇的一些问题及其原因。

第七章有关 CI 硬件维修所需的零部件及资料。

性能指标

本节给出 HP G1999A(配置 CI 离子源的 HP 5973 MSD) 的基本性能指标, 这些指标如有修改不再另行通知, 它们不适用于改装的 CI 离子源。请参看改装的安装说明。

灵敏度, 全扫描 (scan)

正 CI: 75:1 RMS μ l 的 100pg/ μ l 二苯酮 ($m/z=183.1$)

负 CI: 500(1 RMS μ l 的 1pg/ μ l 八氟萘 ($m/z=272$)

灵敏度, 选择离子检测 (SIM)

正 CI: 10:1 RMS μ l 100fg/ μ l 二苯酮 ($m/z=183.1$)

负 CI: 10:1 RMS μ l 1 fg/ μ l 八氟萘 ($m/z = 272$)

注意

安装时不做 SIM 灵敏度的测试。

1 概述

反应气体和调节阀

反应气体和调节阀

下面列出的反应气体和硬件设备是运行带 CI 离子源的 HP 5973 MSD 所需的（取决于选择的反应气体可）。一定要使用纯度高的反应气体，所用反应气的纯度不能低于下面给出的标准。有关的硬件设备可以由 Matheson 和 Swagelok 产品得到。它们是符合使用标准的规格产品。

气体净化器（G1999 – 80410）是使用甲烷和异丁烷反应气时必备的，但不能用于氨气，每一种反应气体必须配备单独的气体净化器。

甲烷气（必备）

钢瓶（0.06m³, 56 升）UHP99.97%
调节阀 3321 或 3320
支架型号 J05
Swagelok 内螺纹和接头，SS-200-7-2

异丁烷（选用）

钢瓶（0.17kg）99.5% 纯度
调节阀 3321 或 3320
支架型号 J05
Swagelok 内螺纹和接头，SS-200-7-2

氨气（选用）

钢瓶（0.17kg）无水 .99.99% 纯度
调节阀 3332
支架型号 1J05
纹和接头 , SS-200-7-4

1 概述

反应气体和调节阀

1 概述

反应气体和调节阀

简述, 12
化学电离源, 14
反应气体流量控制, 16
EI/CI GC/MSD 接口 (CI 接口), 20

硬件介绍

简述

HP 5973 MSD 配备的化学电离源 (CI) 可做正、负化学电离 (PCI 和 NCI) 方法, 并且能给出很好的具有分子加合离子的经典化学电离谱图。可以使用各种类型的反应气体 (包括甲烷、异丁烷和氨气)。

HP 5973 MSD 的化学电离源系统:

- CI 离子源
- 新设计的 EI/CI GC/MS 接口
- 接口堵头
- 反应气流量控制模块
- HED 双极性供电电源
- 改进的 GC/MSD 化学工作站软件

这里**未包括**三极真空规管控制器 (HP 59864B), 但是这是 CI 电离操作时**必须具备**的需自行配备

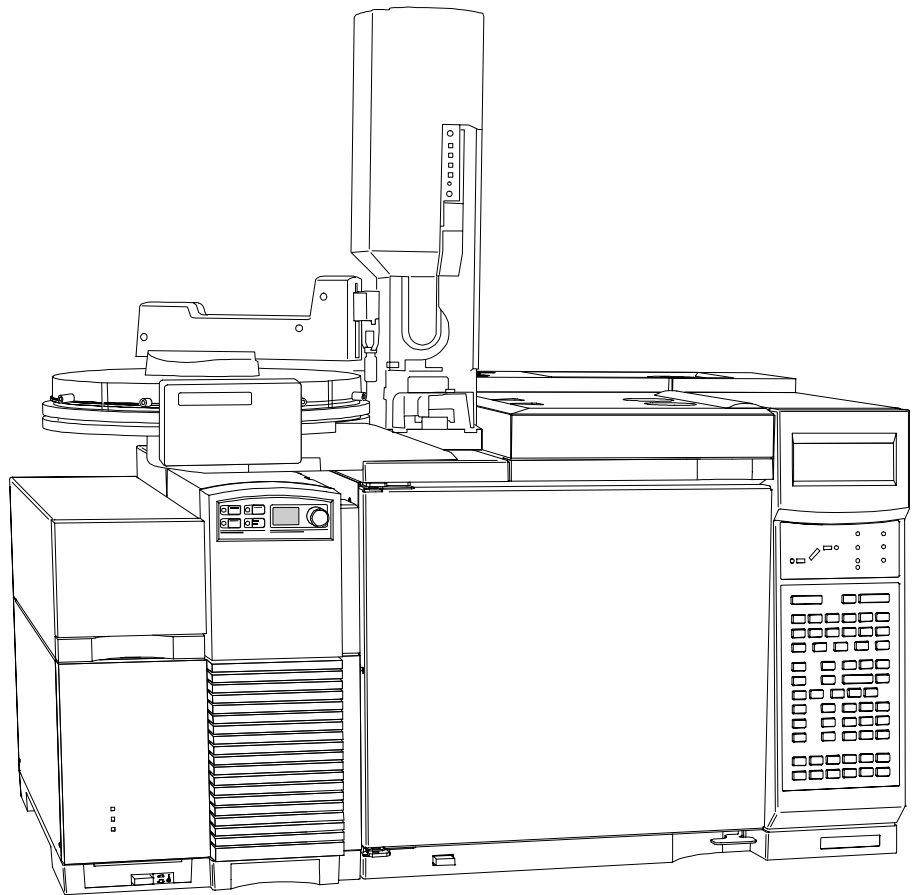
为达到化学电离源内有较高的压力, 而保持四极杆和检测器区的高真空, MSD 的 CI 源是经过精心设计的, 反应气体流路的特别密封以及离子源的出入开口较小, 可确保离子源内反应气停留时间足够长, 以产生相应的化学反应。

CI 接口有专门的反应气管线系统。接口可用于 EI 和 CI 两种操作。在接口的末端有一个弹性堵头, 用来堵住离子源的开口处; 在安装 EI 源前此堵头**必须拿掉**CI 源和 EI 源之间互相更换仅需不到一小时

尽管如此, 但却**需用**1 – 2 小时来吹扫反应气体的管线和烘烤水气及其它污染物。

有关 CI 源、CI 接口和反应气体流量控制模块, 将在本节以下部份详述。

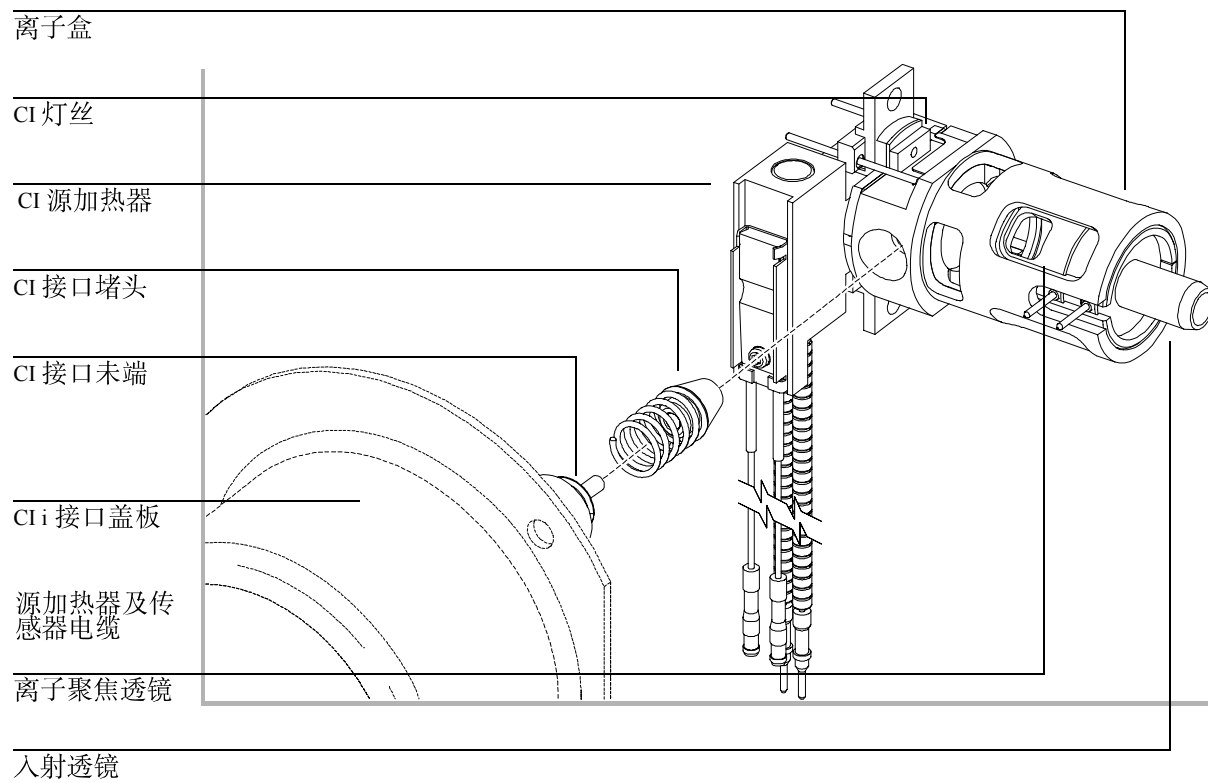
为保证进入系统的反应气体质量, 必须须配备甲烷 / 异丁烷气体净化器, 它可去除气、水、烃类和硫化物等。



CI 离子源

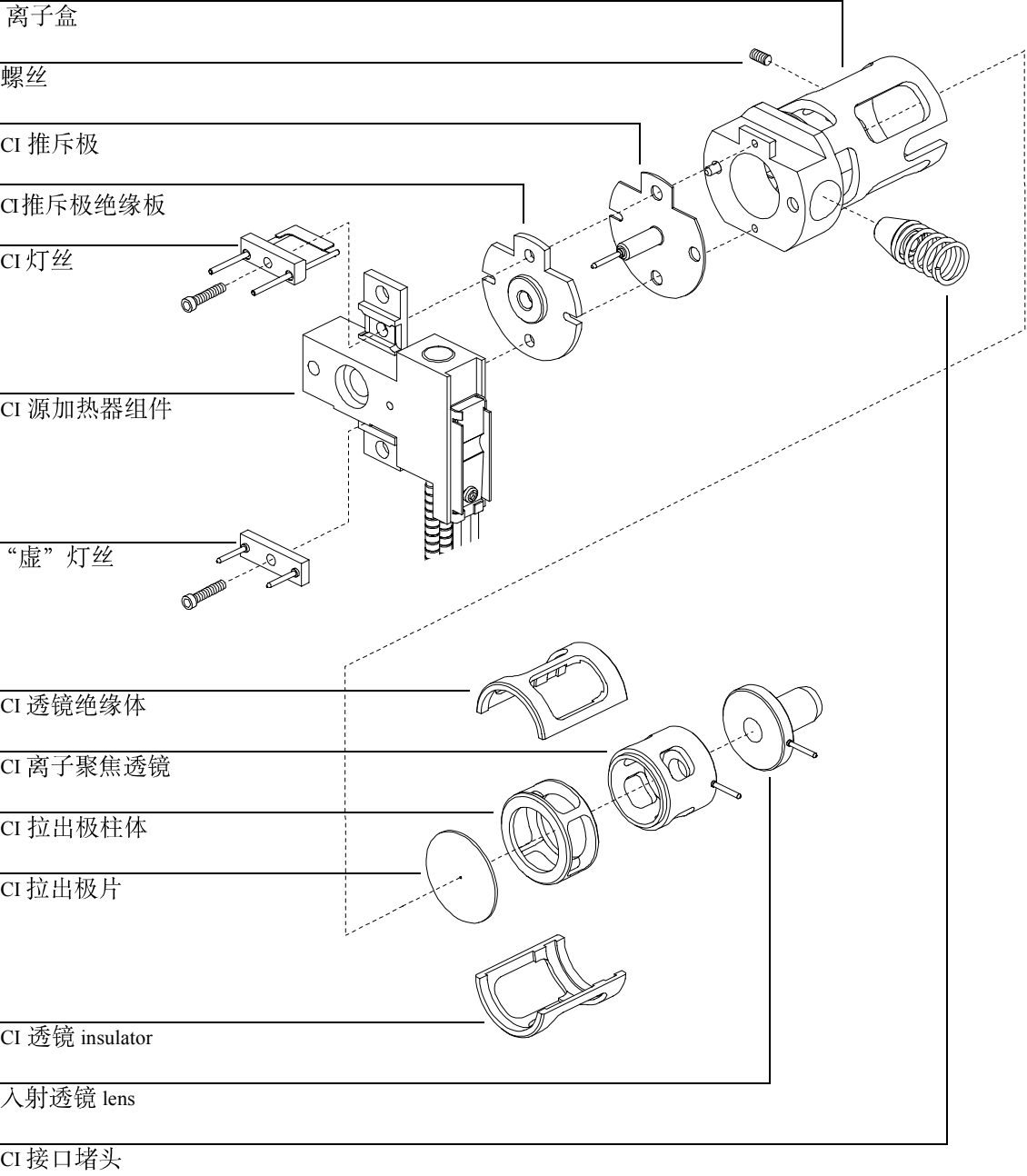
CI 离子源和 EI 离子源类似，但只有一个部件即入射透镜是和 EI 源完全一样。CI 源的一个灯丝是一根直的灯丝和反射极，另一个空的灯丝架连接其它的灯丝用。

CI 离子源的电子束入口和离子出口的孔都非常小 (0.5mm), 使其可以保持源内有较高压力。离子化室处于排斥极电位，于辐射体及 EI 接口顶端都是电绝缘的。CI 接口的堵头既作为“气隙”又是离子源和接口间绝缘体。在拉出极和离子化室间有较大的缝隙以提高抽气速率以确保离子源的最佳状态。



2 硬件介绍

CI 离子源

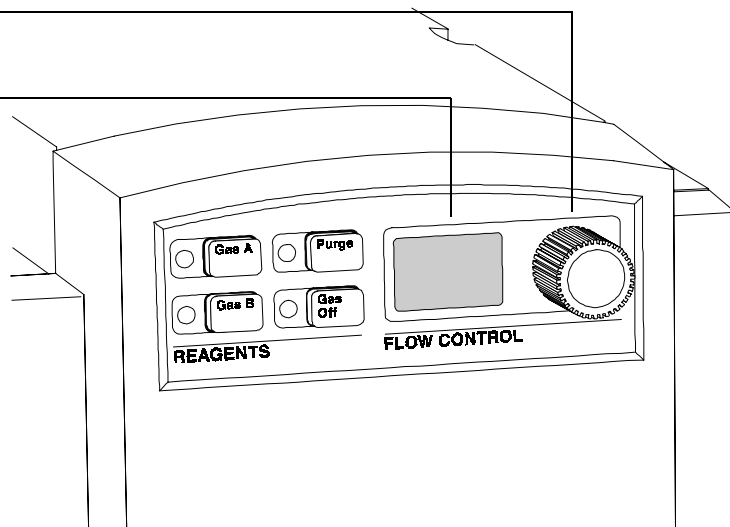


反应气流量控制模块

CI 反应气流量控制模块是用来调节进入 EI/CI GC/MSD 接口的气体流量。流量控制模块是由总流量控制器 (MFC), 气体选择阀, CI 校正标样气阀, 隔离阀, 控制面板, 控制和显示电子部件, 和连接管线等构成的。背板上装入供甲烷气和另一种气体入口的 swagelok 接头, 流量模块的另一个反应气入口接头是 VCR 接头; VCR 接口有一个垫片, 在每次拆下时必须更换。流量模块的操作运行是通过前面的控制面板来实现的。GasA 只能接甲烷气, GasB 接口可接任一种其他气体。

流量控制按钮

流量显示

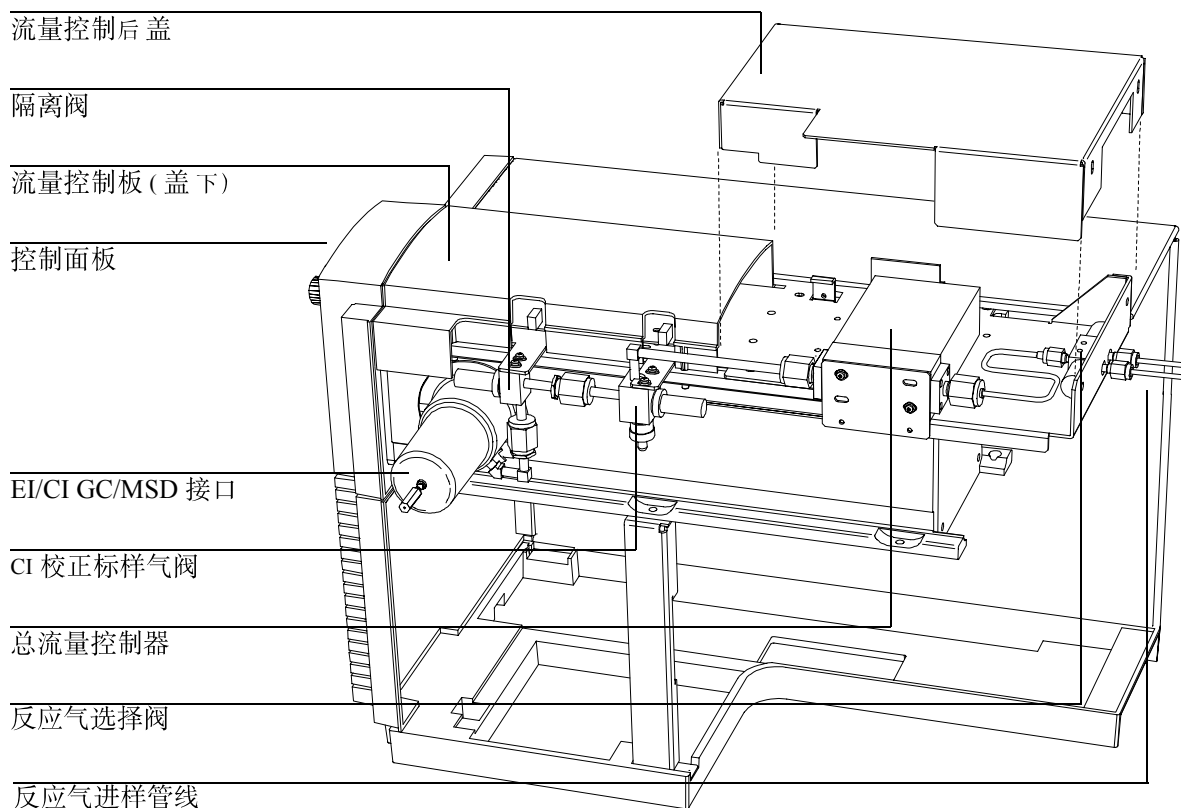


- 控制面板上的每一个按钮旁边都有一个指示灯, 当按钮处于激活状态时, 指示灯则亮着。
- **GasA** 或 **GasB** 打开所选择气体的阀门, 同一时间内只能有一个阀门是开着的。
- **Gasoff** 关闭气体选择和隔离阀, 除非 **Purge** 是打开着, 否则 **Gasoff** 设置 MFC 流量为 0%。 **Gasoff** 指示灯必须是关闭才能打开 **GasA** 或 **GasB**。
- 流量控制按钮是用来调节流量, 但如果没有一种气体开着, 流量控制的将是: -。
- **Purge** 设置 MFC 总流量为 100% (全开), 无论流量控制按钮的位置和选择阀的状态如何。
- 流量控制显示气体流量, 以总流量的百分数表示 (5ml/min 甲烷)

2 硬件介绍

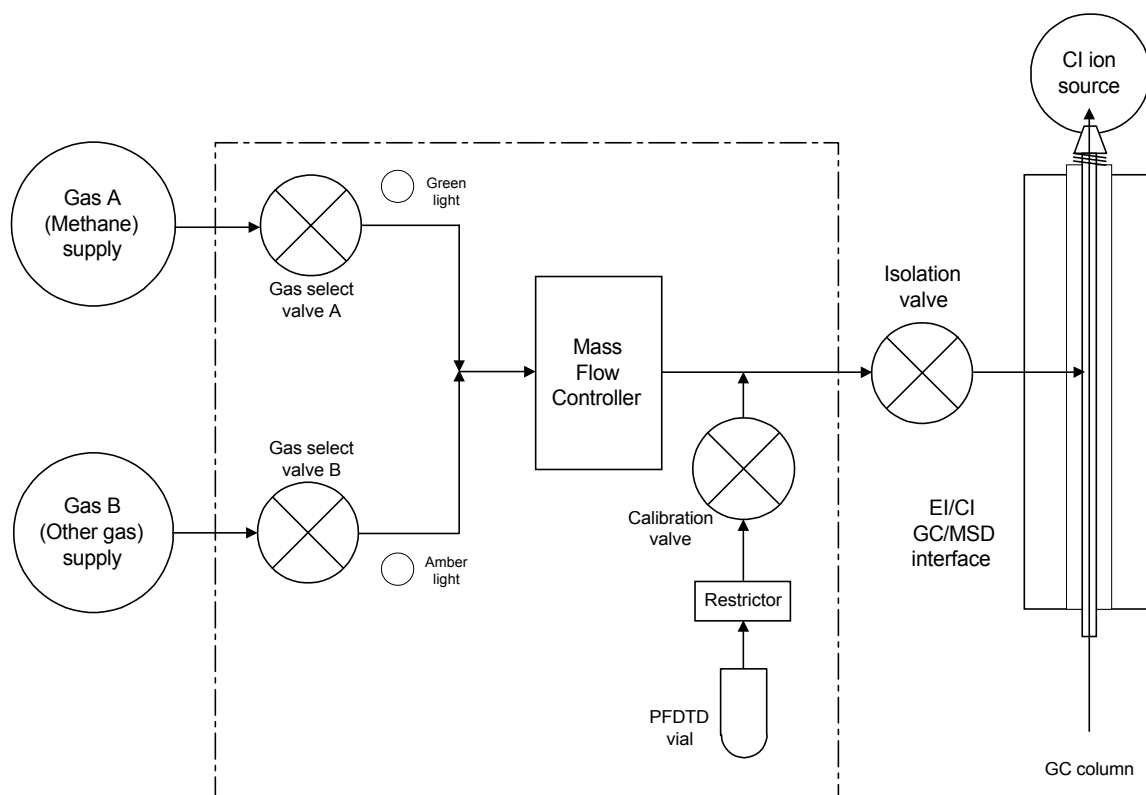
反应气流量控制模块

- 流量控制按钮调节气体流量，如果设置的流速达不到或稳不住，指示灯是闪着的。
- CI 校正气的阀是由化学工作站控制的，当进行调谐时会自动打开使 PFDTD 扩散进入离子源。
- 隔离阀的作用是防止在 MSD 放气时通入大气和 EI 操作时通入 PFTBA 造成 CI 流量控制模块的污染。



注意

尽量避免过多的进行调谐以降低 PFDTD 本底和离子源污染，这是很重要的。



反应气流量控制模块图

当关闭一种反应气体而切换到另一种反应气时，系统设置 6 分钟时，伴随 Gas off 和 Purge 两者都打开以抽空流量控制模块，所选择反应气指示灯会闪着，表示在延时，当延时结束 Purge 和 Gas off 指示灯都会灭掉，而选择反应气的指示灯停止闪烁并亮着。

当 MSD 关闭时，所有的阀都关着，指示灯也都不亮。在启动时，所有阀都关着的，指示灯亦不亮，除了 Gas off。

流量控制线路板记录了设置每一种气体的流量，无论选择哪一种气体，线路板自动设置与最后一次所使用的气体相同的流量

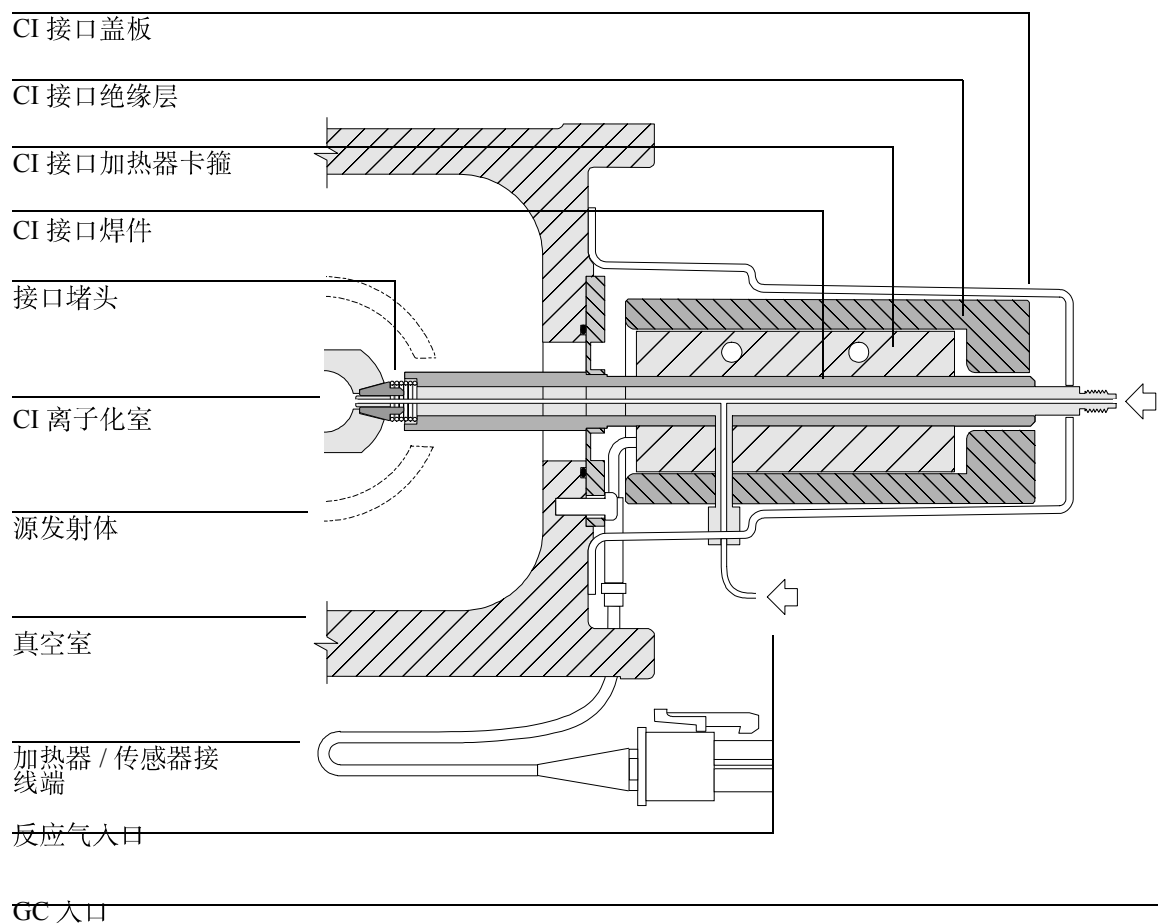
2 硬件介绍

反应气流量控制模块

流量控制状态框图：						
结果	GasA 流量	GasB 流量	GasA 吹扫	GasB 吹扫	抽空流量模块	等待，放气 EI 操作
控制面板指示灯 (LEDs)						
Gas A (绿色)	On	Off	On	Off	Off	Off
Gas B (黄色)	Off	On	Off	On	Off	Off
Purge 红色)	Off	Off	On	On	On	Off
Gas Off(红色)	Off	Off	Off	Off	On	On
阀的状态						
阀 A	开	关	开	关	关	关
阀 B	关	开	关	开	关	关
MFC	On → setpoint	On → setpoint	On → 100%	On → 100%	On → 100%	Off (→0%)
隔离阀	开	开	开	开	开	关

EI/CI GC/MSD 接口 (CI 接口)

CI 接口安装在主真空室侧面，一头连接 GC 柱箱一头接 MSD。反应气体管线连到接口。接口的顶端一直延伸到离子源，反应气体从供气管线进入到接口和载气及样品混合进入离子源。这个接口同样用于 CI MSD 的 EI 操作方式。



2 硬件介绍

EI/CI GC/MSD 接口 (CI 接口)

化学电离简介	22
化学电离参数文献	23
正化学电离原理	24
质子转移	26
脱氢化物	28
加成	28
电荷交换	29
负化学电离原理	30
电子俘获	32
解离电子俘获	33
形成离子对	33
离子分子反应	33

化学电离原理

化学电离简介

化学电离（CI）是质谱分析方法中的一种离子化技术。EI 和 CI 两种电离技术有很大区别。本章简单介绍化学电离的基本原理。

EI 电离方式是用具有较高能量（70eV）的电子去碰撞待分析样品的分子，这种碰撞主要产生正离子，对一定物质的分子在发生电离时，其碎裂的方式是可预见的。EI 是一种直接的电离过程：即能量在碰撞过程中由电子转移到样品分子上。

对于 CI 电离方式，由于在样品和载气中加入了大量反应气一起进入离子化室，而且因反应气体量比样品量多得多，因此灯丝发射出的电子大多数和反应气分子发生碰撞，生成反应气的离子，这些反应气离子之间相互作用，反应过程达到平衡，反应气体的离子又以不同形式与样品分子发生反应形成样品的离子。CI 离子化能量较低，电离过程较 EI 电离“温和”。由于 CI 离子化过程形成较少的碎片离子，通常 CI 的谱图中分子离子峰较强，因此 CI 电离技术常用于确定化合物的分子量。

甲烷是最常用的一种反应气体，它生成有一定特征的离子化谱图。不同的反应气生成不同特征离子化谱图，并且对某些样品可能会增加其灵敏度。常用的其它反应气体有异丁烷和氨气，二氧化碳经常用于负的 CI 电离中，不常用的反应气还有二氧化碳，氢，氟里昂，三甲基硅烷，一氧化氮和甲胺。不同的反应气体发生不同的离子化反应。

警告

氨气有毒并有腐蚀作用。使用氨气时对仪器需要特别维护及安全措施。

反应气体中水份的污染会明显地降低分析灵敏度。出现丰度大的 $m/z19$ (H_3O^+) 是正 CI 中判断是否存在水污染的标志。尤其是与校正标样气一起存在较高浓度的水气时，其结果将严重污染离子源，一般在换新的反应气瓶和反应气输入管线时最易显示出受到水气污染。用反应气体通上几小时，吹扫整个系统可以减低这种污染。

化学电离参考文献

A. G. Harrison, *Chemical Ionization Mass Spectrometry*, 2nd Edition, CRC Press, INC. Boca Raton, FL (1992) ISBN 0-8493-4254-6.

W. B. Knighton, L. J. Sears, E. P. Grimsrud, "High Pressure Electron Capture Mass Spectrometry", *Mass Spectrometry Reviews* (1996), 14, 327-343.

E. A. Stemmler, R. A. Hites, *Electron Capture Negative Ion Mass Spectra of Environmental Contaminants and Related Compounds*, VCH Publishers, New York, NY (1988) ISBN 0-89573-708-6.

3 化学电离原理

正化学电离原理

正化学电离原理

正化学电离和 EI 电离方式所用分析器的电压极性是相同的,但在离子源中 PCI 过程和 EI 过程是有区别的,首先是反应气体被灯丝发射的电子电离生成反应气离子,然后反应气离子再与样品分子发生化学化应(供给质子)生成质子化的样品分子离子,由于 PCI 生成的反应气离子比电子电离"温和",因此产生较少的碎片离子。这种反应通常生成较强的分离离子,所以常被用来测定样品的分子量。

最常用的反应气体是甲烷气。甲烷几乎与任何样品分子都能生成离子。其它反应气体如异丁烷和氨气选择性较大,但生成的碎片也较少。由于来自反应气离子的本底较大,PCI 并不一定都特别灵敏并且检测极限较高。

当做正化学电离时,离子源压力在 0.8 到 2.0 Torr 范围。发生在离子源中的电离反应过程主要有以下四种方式:

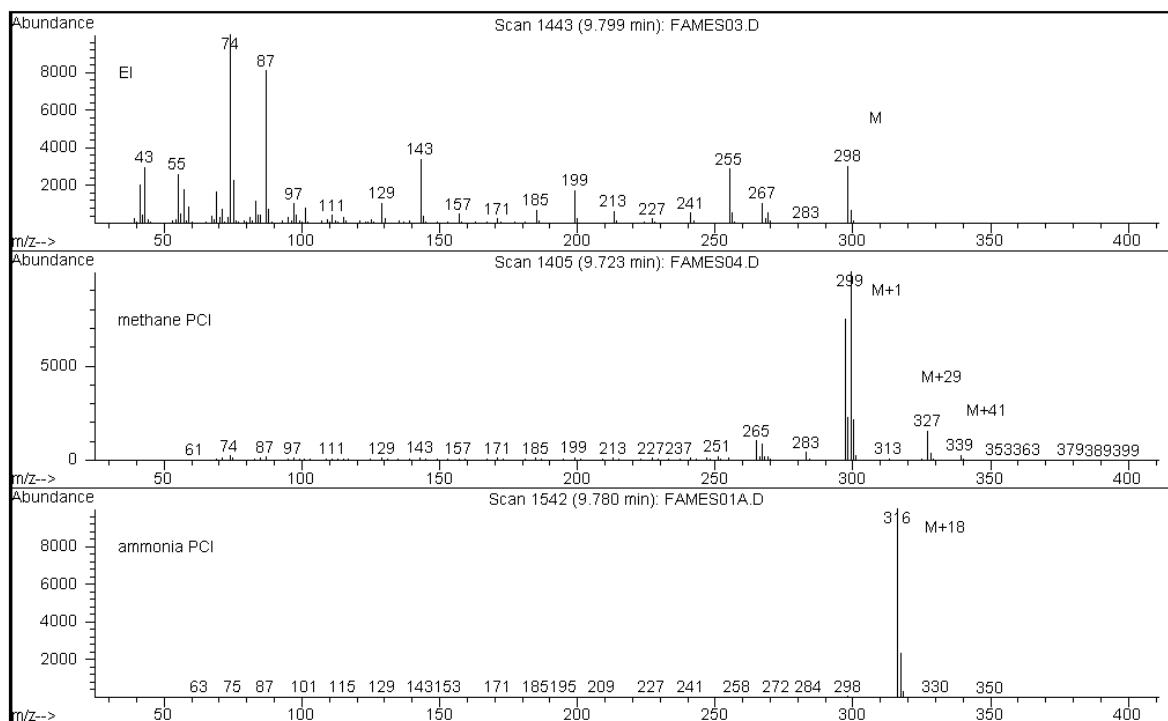
- 质子转移
- 失去氢负离子 (H^-)
- 加成
- 电荷交换

取决于所用的反应气类型。在质谱图中观察到的结果即所生成的离子可由上述四种反应的一种或几种反应得到解释。

EI, 甲烷 PCI 和氨 PCI 的硬脂酸甲脂质谱图见下页中的谱图。可以看到在甲烷和氨的正化学反应电离谱图中碎片离子很简单,而 (MH^+) 离子很强,两种反应气生成的加合离子也很特征,反映出使用不同反应气的不同结果。

系统中若存在空气和水分,特别是在有校正标样气存在时,将很快地污染离子源。

Methyl stearate (MW = 298): EI, methane PCI, and ammonia PCI

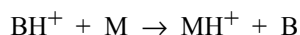


3 化学电离原理

正化学电离原理

质子转移

质子转移反应过程可表达如下：

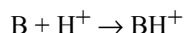


式中反应气 B 被电离后形成质子化离子，如果被分析的样品分子 M 的质子亲和力大于反应气的质子亲和力，那么质子化的反应气质子将转移到被分析样品的分子上，使其成为带正电荷的质子化分子离子。

最常引用的例子是质子从 CH_5^+ 转移给被分析化合物的分子，生成质子化分子离子 MH^+ ，

反应气体和被分析化合物的相对质子亲和力支配了质子转移反应，如果被分析化合物的质子亲和力大于反应气体的质子亲和力，就能发生质子转移反应。甲烷 (CH_4) 是最常用的反应气体。因为它的质子亲和能较低。

质子亲和能可由下列反应确定：



质子亲和能是以 Kcal/mole 表示。甲烷的质子亲和能是 127Kcal/mole，下一页的表中列出了若干可用作反应气体的物质和一些具有不同官能团的化合物的质子亲和能。

通过质子转移反应形成的质谱取决于某些条件限制。如果质子亲和能差别较大（如与甲烷），那么质子化离子会有过剩的能量，这会引起继续裂解形成碎片，因此具有 195Kcal/mole 质子亲和能的异丁烷可能更适用于某些待分析的化合物。氨的质子亲和能是 207Kcal/mole，就使它不容易质子化多数待测化合物。质子转移反应的化学电离方式通常被看作是一种“软”电离技术，但其离子化的温和程度取决于反应气体和被分析样品分子的质子亲和能，还有其它一些因素，包括离子源温度等等。

反应气质子亲和能

分子种类	质子亲和能	形成的反应离子
H ₂	100	H ₃ ⁺ (<i>m/z</i> 3)
CH ₄	127	CH ₅ ⁺ (<i>m/z</i> 17)
C ₂ H ₄	160	C ₂ H ₅ ⁺ (<i>m/z</i> 29)
H ₂ O	165	H ₃ O ⁺ (<i>m/z</i> 19)
H ₂ S	170	H ₃ S ⁺ (<i>m/z</i> 35)
CH ₃ OH	182	CH ₃ OH ₂ ⁺ (<i>m/z</i> 33)
i-C ₄ H ₁₀	195	t-C ₄ H ₉ ⁺ (<i>m/z</i> 57)
NH ₃	207	NH ₄ ⁺ (<i>m/z</i> 18)

PCI 选择的有机化合物质子亲和能

分子种类	质子亲和能 (kcal/mole)	分子种类	质子亲和能 (kcal/mole)
乙醛	185	甲胺	211
乙酸	188	二氯甲烷	165
丙酮	202	甲基氰	186
苯	178	甲硫醚	185
2- 丁醇	197	甲基环丙烷	180
环丙烷	179	硝基乙烷	185
二甲醚	190	硝基甲烷	180
乙 烷	121	n- 醋酸丙酯	207
甲酸乙酯	198	丙烯	179
甲酸	175	甲苯	187
溴化氢	140	反 -2 丁烯	180
氯化氢	141	三氟乙酸	167
异丙醇	190	二甲苯	187
甲醇	182		

3 化学电离原理

正化学电离原理

失去氢负离子

在化学电离生成反应气离子时,还会生成具有较高的氢负离子 (H^-) 亲合力的离子产物,如果这种离子产物的氢负离子亲合力比从待分析物失去 H^- 离子形成的氢化离子产物的亲合力高,那么从动力学平衡角度看化学电反应就可朝这个方向进行。常见例子如甲烷化学电离中烷烃容易发生失去氢负离子的反应。在甲烷 CI 中 CH_5^+ 和 C_2H_5^+ 两种离子都容易失去离子,反应式如下:



在甲烷 CI 中 R^+ 是 CH_5^+ 和 C_2H_5^+ , 而 M 是长链烷烃,在 R 为 CH_5^+ 情况下,反应过程结果生成 $[\text{M-H}]^+ + \text{CH}_4 + \text{H}_2$, 结果谱图中出现 M-1 质量数的峰,即失去一个 H^- 离子引起的。由于这种反应存在,常可见到 $[\text{M-H}]^+$ 离子。

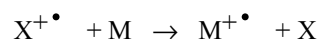
失去氢负离子和质子转移两种离子化结果在样品的谱图中是常见的,例如长链脂肪酸甲酯的甲烷 CI 图谱中常见的从烷链上失去氢负离子和质子转移到酯基上的反应,对硬脂酸甲酯其 MH^+ 峰为 $m/z=299$, 是质子转移反应结果。 $[\text{M}-1]^+$ 峰为 $m/z=297$ 失去氢的结果。

加成

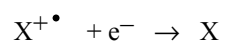
对许多待测化合物不能发生质子转移和失去氢负离子的化学电离反应。在这种情况下,反应气离子有足够活化能与被分析物分子聚合或缔合(加合反应)在一起。生成的离子称加合离子,在甲烷的化学电离质谱中可以明显地看到这些离子如 $[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$ 和 $[\text{M}+\text{C}_3\text{H}_5]^+$, 出现在谱图中 即为 M+29 和 M+41 的峰。加合反应在氨的 CI 中非常重要,因为氨的质子亲合能较高,较少有机化合物能和氨发生质子转移反应。在氨的化学电离中发生一系列离子-分子反应,结果生成 NH_4^+ , $[\text{NH}_4\text{NH}_3]^+$, 和 $[\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2]^+$. 其中特别是 NH_4^+ , 很容易通过加合反应生成 $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$ 离子,在谱图中可看到 M+18 质量的峰。若生成的这一离子不稳定,可继续发生碎裂,失去中性碎片 H_2O 或 NH_3 , 即可看到失去 18 或 17 质量的峰。

电荷交换

化学电离中的电荷交换反应如下：



式中 $X^{+\bullet}$ 是反应气的离子。 M 是待测样品分子。常用于电荷交换化学电离的反应气体，包括稀有气体（氦，氖，氩，氪，氙和氡），氮气，二氧化碳，一氧化碳，氢以及其它不会与待分析物产生化学反应的气体，这些反应气体，在电离时其结合能表达如下：



即离子化的反应气离子结合一个电子生成中性产物。如果这个能量大于从被分析样品分子上去掉一个电子所需的能量，那么上述的反应即可进行。

电荷交换反应的化学电离应用不多，仅仅在其它化学电离的反应无法进行时才被使用。

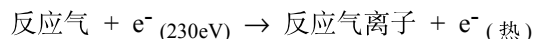
负化学电离原理

负化学电离技术（NCI）是通过将四极杆分析器的电压反相，使它能选择负离子而实现的。这里介绍几种负化学电离的机理，并不是所有的负化学电离都能提高灵敏度。

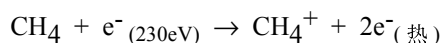
下面是负化学电离常见的四种反应机制：

- 电子俘获
- 解离电子俘获
- 形成离子对
- 离子-分子反应

除了离子-分子反应外，在其它所有反应中反应气所起的作用与在正化学电离中的作用是有区别的。在负化学电离中反应气体常作为缓冲气使用。当反应气体被灯丝发射出的电子轰击产生以下反应：



若反应气为甲烷，则：



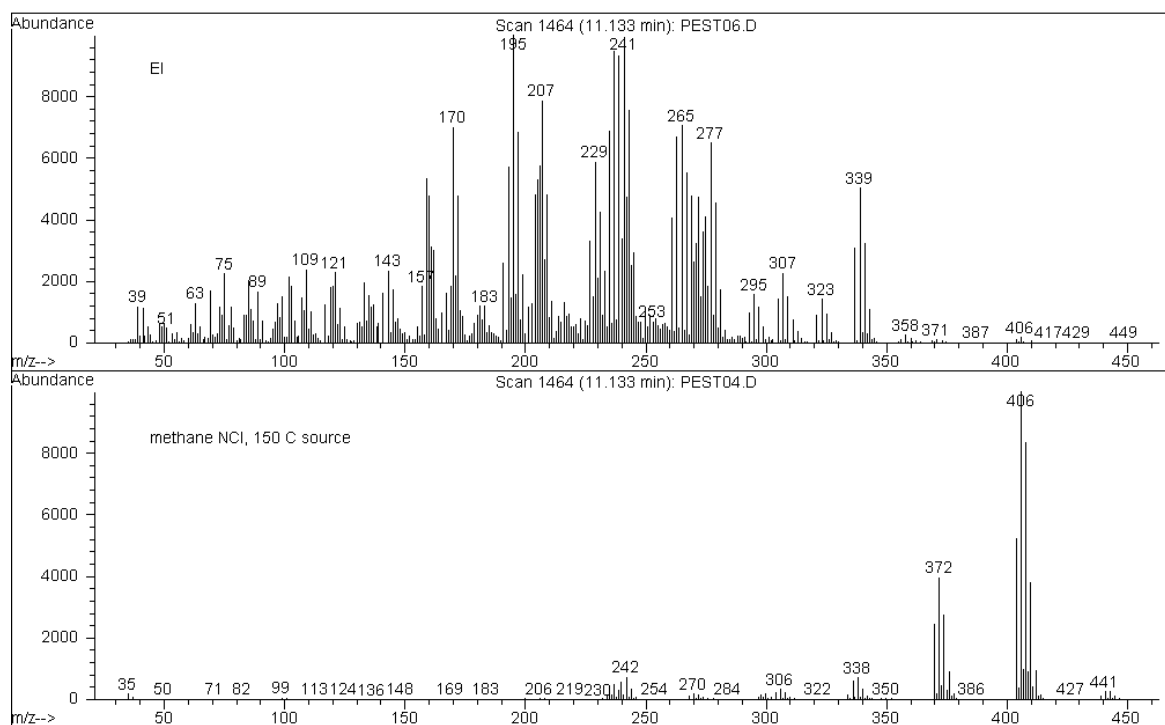
热电子的能量比从灯丝发射出的电子能量要低。这些热电子和样品分子发生反应。

在这里没有负的反应气离子生产。这样就防止在 PCI 中见到的那些本底的出现。这就是负 NCI 能够有较低的检测限的原故。

负化学电离生成的离子，必须是四极分析器在负离子方式下操作才能检测到。因此四极杆电压均必须反向设置。

二氧化碳常用作负 CI 的缓冲气，因为它具有比其它气体便宜、易得到和安全的优点。

Endosulfan I (MW = 404): EI and methane NCI



3 化学电离原理

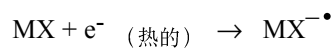
负化学电离原理

电子俘获

电子俘获反应是负化学电离反应机理中最感兴趣的反应之一。电子俘获（亦称为高压电子俘获质谱或简称 HPECMS）提供高灵敏度的 NCI 谱，对某些样品在理想的条件下，电子俘获能提供比正化学电离高出 10-1000 倍的灵敏度。

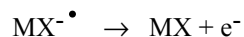
在正 CI 发生的所有反应在负 CI 中都可能发生，包括污染在内，由于四极杆电压是反相的，所以生成的正离子不会离开离子源，而它们的存在则会抑制电子俘获反应。

电子俘获反应表达式如下：



式中 MX 是样品分子，而热（慢）电子是由灯丝发射的高能电子和反应气相互作用产生的。

在某些情况下 自由基负离子不稳定，此时发生逆反应：



称作自解离反应。这种反应发生非常迅速，因此只有很短时间使这种不稳定的负离子通过碰撞或其它反应达到稳定状态。

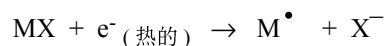
电子俘获反应很适用于含有杂原子如氮、氧、磷、硫、硅特别是含卤素氟、氯、溴、碘的化合物。

氧和水分子的存在或其它任何污染物都会干扰电子 - 俘获反应。污染物引起较慢的离子 - 分子反应生成负离子。结果是损失灵敏度，因此所有可能造成污染的因素特别是氧（空气）和水分都必须降到最低限度。

解离电子俘获

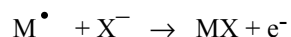
解离电子俘获如同解离共振俘获，它与电子俘获反应类似。不同之处是反应过程中样品分子碎裂或解离了。结果生成一负离子和中性基团。

解离电子俘获反应式如下：



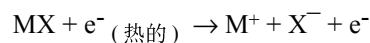
这个反应不如电子俘获产生的灵敏度，因此谱图中分子离子强度很低。

和电子俘获反应一样，解离电子俘获产物也很不稳定，常发生逆反应，反应式如下：



形成离子对

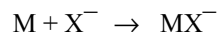
生成离子对的反应看起来也很象解离电子俘获，反应式如下：



和解离电子俘获相似之处是样品分子碎裂了，但不同之处是电子没有被碎片俘获，样品分子碎裂途径是因电子不均而生成正、负离子的。

离子 - 分子反应

当氧、水和其它污染物存在于离子源中，会发生离子 - 分子反应，离子 - 分子反应比电子俘获反应慢 2-4 倍，并且灵敏度也不高，其反应方程如下：



式中 X^- 常常是卤素原子或带羟基官能团，是污染物被灯丝发射的电子电离所生成。离子 - 分子反应伴随电子俘获反应。若离子 - 分子反应发生的越多，则电子俘获反应就越少。

CI 安装, 37

关闭 CI MSD (放气), 38

取下 CI MSD 盖板, 39

启动 MSD (抽真空), 40

将 GC 柱安装到 EI/CI GC/MSD 接口, 42

从 CI 方式切换到 EI 方式, 44

从 EI 方式切换到 CI 方式, 45

安装 CI 离子源, 46

安装 CI 离子源接口堵头, 48

CI 安装

CI 硬件安装

本章提供 CI 方式下 HP5973 CIMS D 硬件安装的有关资料和说明，内容如下：

- CIMS D 放气和抽真空
- 在 CI 接口中安装 GC 柱
- CI 离子源安装
- CI 离子源接口堵头的安装
- 不同操作方式间切换

后面的章节提供软件的安装及 CIMS D 的 CI 操作方式。

CI 安装

安装 CIMS D 需要非常小心以避免污染和漏气。

一般规则

- 在 CI 操作方式下关机放气前，确认 GC/MSD 是正常的
- 确信载气管线没有漏气（EI 方式）
- 确信 MSD 系统没有漏气
- 确信反应气体管线上装备了气体净化器（氨气不用）使用超纯的反应气体
- 对甲烷需达到 99.97% 或更好，其它类型反应气的纯度同样越高越好

4 CI 安装
关闭±CI MSD（放气）

关闭±CI MSD（放气）

软件的变化 CI MSD 关机（放气）步骤除下面细节外和 HP5973MSD 硬件手册内容基本相同，请参看 MSD 光盘演示的步骤。

- 1 关闭 HP59864B 真空规控制器
- 2 在 **Diagnostics/Vacuum** 窗口中从 **Vacuum** 菜单上选择 **Vent**，按指令提示往下执行。软件将提示按下 **Gasoff** 按钮关掉反应气流路及隔离阀。并提示是否安全可以关掉电源。

警告 若使用氢气作为载气时，在关掉前级泵时必须关掉载气以防止氢气积累在 MSD 内。在用氢气作为 MSD 的载气前，请阅读氢气作为载气的安全规程 (5955-5398)。

注意 在关掉载气前确信柱箱和 MSD 都已冷却。

警告 当 MSD 关机（放气）后，不要将化学工作站软件屏幕操作置于 **Top view** 窗口，这样会打开接口的加热器。

注意 当 MSD 正放在关机（放气）或抽真空时，以及在 EI 操作方式下 **Gas off** 指示灯必须是开的，

警告 分析器须冷却至室温下才能触摸它。

取下 CI MSD 盖板

所需工具:

改锥, Torx T-15 (8710-1622)
改锥, Torx T-10 (8710-1623)

取下 MSD 盖板是为了放气和进行一些维修维护。取下侧面盖板, 即可取下 (或装上) 电子线路板。请参看提供的光盘 (CD-ROM) 演示。

CI 分析器的盖板

- 1 抓住分析器盖板的前部将其提到足够高的位置, 以脱开前部的栓锁
- 2 触及背面抓紧分析仪盖板背面的边沿。
- 3 向前推以脱开弹簧栓锁。

欲重新装上盖板, 按上述步骤反向进行。

侧向盖板

- 4 取下分析器盖板
- 5 取下固定侧板的 3Torx T-15 螺丝钉。
- 6 稍向左移动盖板将它松开, 然后一直向前推。
欲重新装上盖板, 按上述步骤反向进行。

4 CI 安装

启动 MSD（抽真空）

启动 MSD（抽真空）

软件变化

软件是定期修定的，如果这里给出的方法步骤与实际用的 MSD 化学工作站有不符之处，请参考手册或随软件提供的在线帮助信息。

警告

在启动 MSD 抽真空之前。确信你的 MSD 和 HP5973MSD 硬件手册的有关操作章节中所列的条件完全一至，否则操作不当将造成人身伤害。

警告

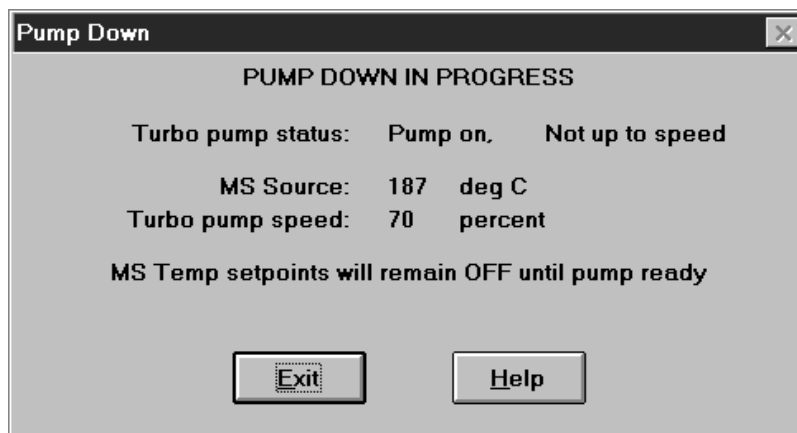
若使用氢气作为载气，在 MSD 抽真空之前不要打开载气流路。因真空泵关闭后载气流路开着氢气会积累在 MSD 内可能发生爆炸。在使用氢气作为载气前，请阅读氢气载气的安全使用规程 (5955-5398)。

- 1 从 View 菜单项中选择 **Diagnostics/Vacuum Control**。
- 2 从 Vacuum 菜单项中选择 **Pump Down**。
- 3 当出现提示符，打开 MSD 并单击 **OK**。
- 4 轻轻按一下侧板确信密封正确。

前级泵发出咕嘟声音，几分钟后会消失。若声音一直继续存在，说明气路有较大的漏气，可能在柱接口的螺帽，放气阀或内部盖板的密封垫等处漏气。

在 10 - 15 分钟内扩散泵应该热起来或分子泵速度应达到 80 %。最后应达到 95 % 以上。如果 MSD 不能正常抽到所需真空请参看手册或在线帮助中有关排除漏气故障和其它真空问题的说明资料。

- 5 软件将提示你打开 GC/MSD 接口的加热和炉子加热，完成后单击 **OK**。
- 6 进行 CI/MSD 方式操作时，调入调谐文件 **PCICH4.U**，当进行 EI 方式操作时，则调入 **ATUNE.U**
- 7 设置温度。



注意

未通载气时请不要打开有关的加热器，不通载气而加热柱子将会损坏柱子。 .

- 8 重新盖上分析器的盖板。
在关机（放气）时盖板是取下的。
- 9 确信 GC 载气已经通了。
- 10 检查真空控制器以证实压力是否在下降。
- 11 按下 GasA 和 Purge，证实 GasA 和 Purge 灯亮着。
- 12 证实调谐文件 PCICH4.U.CI 文件已调入，准备设置温度。
- 13 将 GC/MSD 接口温度调在设置在 320 ℃。
- 14 吹扫至少一个小时。
- 15 按 Purge 钮关闭 Purge。
- 16 设 Gas A 在 20%。
- 17 将系统烘烤 2 小时，为得到最佳的 NCI 灵敏度，最好烘烤过夜。

4 CI 安装

将 GC 柱装到 EI/CI GC/MSD 接口

将 GC 柱装到 EI/CI GC/MSD 接口

所需材料

调节工具 (G1099-20030)

密封垫圈

0.27-mm id, for 0.10-mm id 色谱柱 (5062-3518)

0.37-mm id, for 0.20-mm id 色谱柱 (5062-3516)

0.40-mm id, for 0.25-mm id 色谱柱 (5181-3323)

0.47-mm id, for 0.32-mm id 色谱柱 (5062-3514)

0.74-mm id, for 0.53-mm id 色谱柱 (5062-3512)

柱接口螺帽 (05988-20066)

扳手, 1/4- 英寸 open-end (8710-0510)

请参看 MSD 参考资料光盘

- 1 将接口用螺帽和合适的密封垫套到色谱柱上后把柱子插入调节工具内。
- 2 将柱尾部割掉 **1cm**。
- 3 把柱子往回拉, 使柱末端刚好在调节工具口上对齐或伸出 **1mm** 长。
注意露出部分一定不能超过 1mm
- 4 用两把 **1/4** 英寸的扳手把螺帽拧紧。
只紧到轻轻拽动柱子时使其不会在密封垫圈内移动就可以
- 5 松开螺帽将柱子从调节工具中取出来。
- 6 将柱子安装到接口上。
注意 EI/CI 接口不象 EI 接口伸进柱箱那么多。

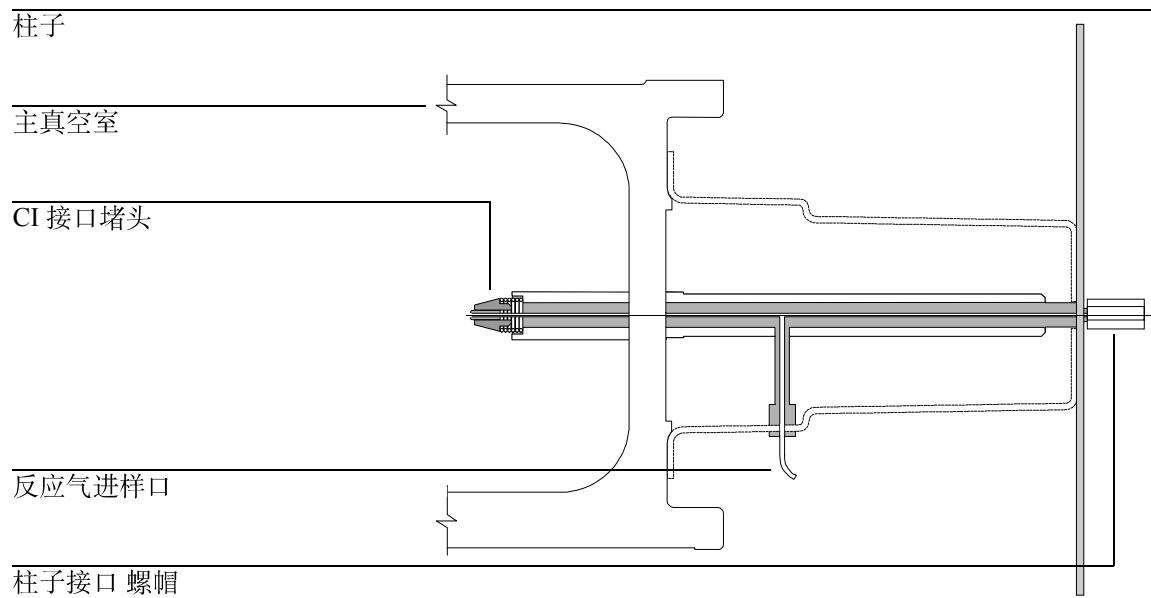
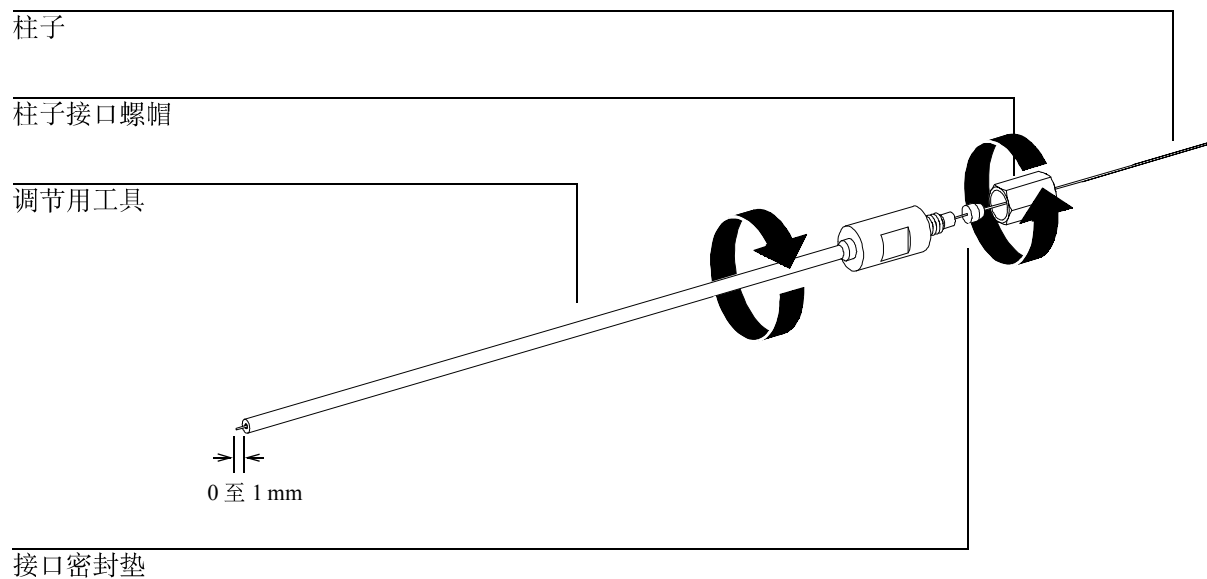
注意

EI/CI 接口不象 EI 接口伸进柱箱那么多。

- 7 用两把 **1/4** 英寸扳子接螺帽拧紧。
不要拧得太紧只紧到密封垫有点吱吱声即可。

4 CI 安装

将 GC 柱装到 EI/CI GC/MSD 接口



4 CI 安装
从 CI 切换到 EI

从 CI 切换到 EI

- 1 按下 **Gas off** 按钮关闭隔离阀
- 2 将 **MSD** 关闭（放气），请参看 38 页
软件将提示相应的步骤
- 3 打开分析器
- 4 取下 **CI** 接口堵头，参看 48 页
- 5 取下 **CI** 源参看 46 页
- 6 按装 **EI** 源
- 7 将 **CI** 源和接口堵头放进存放离子源的盒内
- 8 启动 **MSD**（抽真空），参看 40 页

注意

当触摸分析器或主真空室内的任何部件时都要带上干净的手套。

注意

分析器部件静电放电会传导到侧面线路板，可能损坏敏感部件。
当打开主真空室时带一接地抗静电手套（请参见 HP5973 硬件手册）或采取其它防静电措施。

从 EI 切换到 CI

首先将 CI MSD 置于 PCI 状态，即使欲进行 NCI 操作也须先置于 PCI 状态。

- 1 关闭 MSD（放气），参看 38 页
- 2 打开分析器
- 3 取下 EI 源

注意

分析器部件静电放电会传导到侧面线路板，可能造成敏感部件损坏。因此当打开主真空室时须带上接地抗静电的手套（请 HP5973MSD 硬件手册 98 页）或采取其它防静电放电措施。

- 4 安装 CI 源，请参看 46 页
- 5 安装接口堵头，请参看 48 页
- 6 盖上分析器
- 7 启动 MSD 抽真空，参看 40 页

4 CI 安装

安装 CI 源

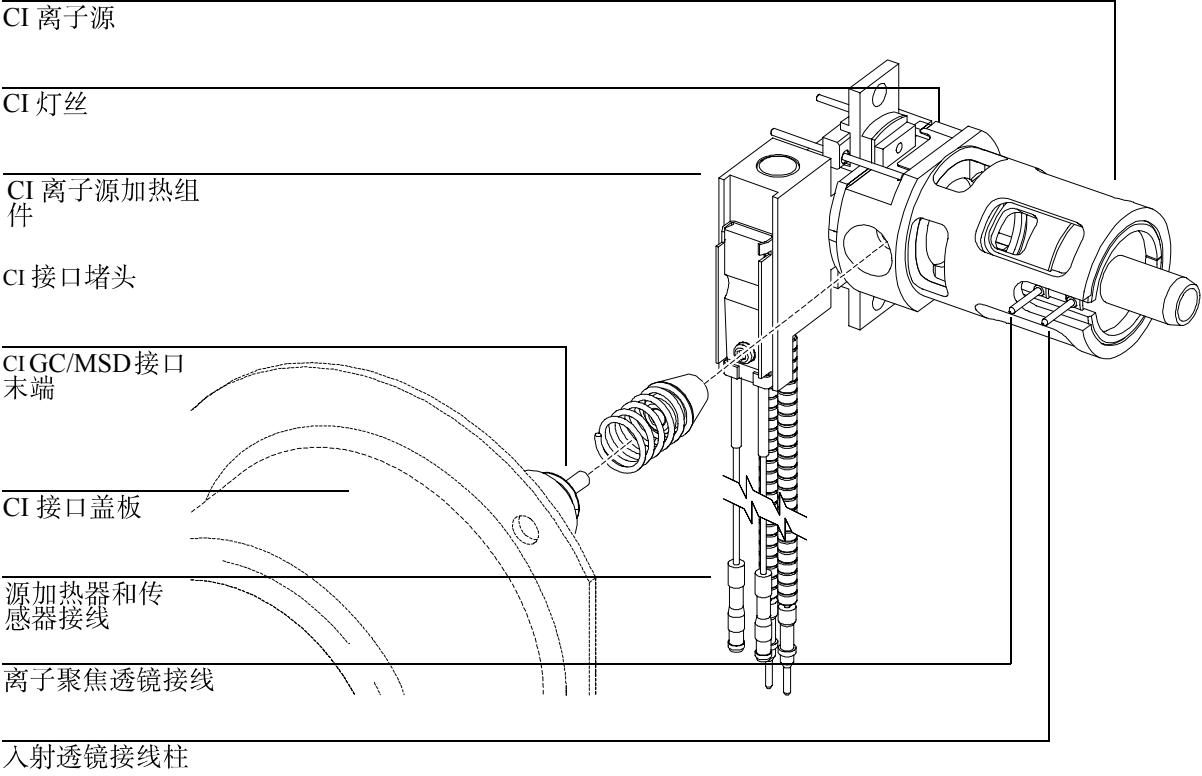
安装 CI 源

注意

分析器部件静电放电会传导到侧面线路板，而损坏某些敏感部件，因此当打开主真空室时，须带接地抗静电手套或采取其它防静电措施。

- 1 取下 EI 源
- 2 从保存离子源的盒中取出 CI 源，插进离子源腔体中
- 3 重新拧上螺母
- 4 接上空的灯丝架推斥极和 CI 的灯丝连线
- 5 将兰色线接到入射透镜接点，黄色的接到离子聚焦透镜的接点
- 6 连接加热器和传感器接线

4 CI 安装
安装 CI 源



4 CI 安装

安装 CI 接口堵头

安装 CI 接口堵头

所需材料:

接口堵头 (G1099-60412)

CI 操作方式必须安装接口堵头，它是用来维持 CI 操作时必要的源内压力不可少的。

注意

静电放电传导到侧面线路板可能损坏敏感部件，在打开主真空室时要带上抗静电护套或采取其它防静电措施。

- 1 关闭 **MSD**（放气），并打开分析器，请参看 **38** 页
- 2 从放离子源的盒中取出密封堵头
- 3 将密封件安放在接口末端，参看 **49** 页说明
欲取出密封件，按相反步骤进行
- 4 证实 **CI** 离子源已装好
- 5 检查分析器和接口是否准直
当分析器位置正确，可以无阻碍的盖上。

注意

若一些部件未准确安装而强行盖上分析器，将会损坏密封堵头或接口，或离子源或使侧板密封不好

- 6 可以通过沿轴线左右摆动侧板来对准分析器和接口
若分析器始终盖不上，请于 HP 维修人员取得联系。

下面以图示接口，堵头和离子源的对准情况。

运行 CI 操作, 51
安装运行 CI 操作的软件, 52
设置甲烷反应气流量, 54
进行 CI 自动调谐, 56
进行正 CI 自动调谐 (仅对甲烷气), 57
进行负 CI 自动调谐 (任何反应气均可), 58
验证正 CI 的性能, 59
验证负 CI 的性能, 60
运行反应气流量控制方式, 61
监测高真空压力, 6
使用其它反应气体, 64

CI 操作

本章提供有关 HP 5973 MSD CI 操作方式的资料及说明。大多数资料都是针对甲烷气的化学电离，但有一节专门讨论了其它反应气体。本章包括以下内容：

- 设置反应气流量以优化 CI 源内的压力
- 检查漏气
- PCI 和 NCI 自动调谐
- 验证灵敏度性能指标

注意

序列不适用于使用不同反应气和不同流量的自动调谐方法，用这些参数必须手动设置。

调谐的宏指令，调谐文件和 CI 操作的菜单都包括在更新版的化学工作站软件中，该软件提供设置反应气流量和进行 CI 自动调谐的说明。

提供了从甲烷反应气的 PCI 自动调谐和任何反应气体的 NCI 自动调谐。

CI 操作

在 MSD 运行 CI 操作比 EI 操作方式稍微复杂一些，在调谐之后，气体流量，离子源温度，和电子能量都必须根据分析样品进行最佳调节。

一般准则

- 确信 CI 源和接口堵头均已安装好
- 确证反应气管线没有漏气，对 PCI 在甲烷气予调谐后用 $m/z32$ 检查
- 离子源温度设置，PCI 为 250°C ，NCI 为 150°C ，两种方式下四极杆温度都设在 106°C
- GC/MSD 接口温度 PCI 为 320°C ，NCI 为 280°C

首先从 PIC 操作方式启动系统

按以下步骤进行操作：

- 观察 $m/z28/27$ 比值以检验接口堵头安装是否准确（在甲烷流量调节面板上）
- 通过监测 $m/z19$ （水） 32 可知道是否有明显的漏气
- 证实 MS 是否产生真的离子而不是本底噪声

实际上在 NCI 方式下几乎不可能进行系统的诊断，因为在 NCI 方式下没有反应气离子可监测任何气体的存在，难以诊断是否漏气，也不好诊断接口与离子化室之间是否有良好的气密性能。

安装 CI 操作软件

- 1 切换到手动调谐窗口
- 2 从 **File** 菜单中选择 **Load Tune Values**
- 3 选择调谐文件 **PCICH4.U**.
- 4 如果这个调谐文件还未运行过，软件将通过一系列对话框进行提示，*除非有充分的理由改变任何参数，否则请采用缺省值。*

调谐参数值对 MSD 性能有显著影响，当初次设置 CI 操作条件时，总是采用缺省值，然后再根据具体的应用要求进调节，请参看下表中的调协控制范围的缺省值。

缺省的调谐参数控制范围（仅用于 CI, 不要与 Edit MS Parameters 中的设置参数或出现在调谐报告中的参数相混淆）

反应气	甲烷		异丁烷 ^a		氨 ^a	
离子极性	正	负 ^a	正 ^a	负 ^a	正 ^a	负 ^a
丰度目标值 ^b ,	1x10 ⁶	1x10 ⁶	N/A ^c	1x10 ⁶	N/A ^c	1x10 ⁶
峰宽时目标 ^d	0.6	0.6	N/A ^c	0.6	N/A ^c	0.6
最大排斥极电压	4	4	N/A ^c	4	N/A ^c	4
最大发射电流 ^e	240	50	N/A ^c	50	N/A ^c	50
最大电子能量, eV	240	240	N/A ^c	240	N/A ^c	240

- 始终先设置甲烷 PCI 方式，然后再切换到所需要的离子极性 & 气体
- 调节信号大小低以获得所需要的丰度值，信号丰度较高的同时噪声也会增大。这是为数据采集所做的调节，通过调节方法（method）中的 EMV 值实现。
- 除甲烷外任何反应气都不会形成 PFDTD 的离子，因此 CI 自动调谐在这一条件下都不可能进行。
- 峰宽值大灵敏度高，峰宽值小分辨率高。
- 对 NCI 选择最佳发射电流取决于化合物，必须根据实验来选择，例如对农药杀虫剂约为 200 μ A。

5 CI 操作

设置甲烷反应气流量

设置甲烷反应气流量

反应气的流量在自动调谐前必须调到最大的稳定性。总是以甲烷反应气的正离子方式（PCI）设置 **初始条件**，因为 NCI 不产生负离子，所以对 NCI 不可能进行流量的调节。

调节甲烷反应气流量按以下三个步骤：先设置流量控制为 20%，再大致调谐反应气离子，然后调节流量以得到稳定反应气离子的比值，对甲烷气则调 m/z 28/27。

数据系统会提示进行流量调节的具体步骤。

注意

在系统从 EI 切到 CI 操作后，或者由于其它原因而关闭系统放气后，再启动 MSD 重新开始调谐之前均需要烘烤至少 2 小时。

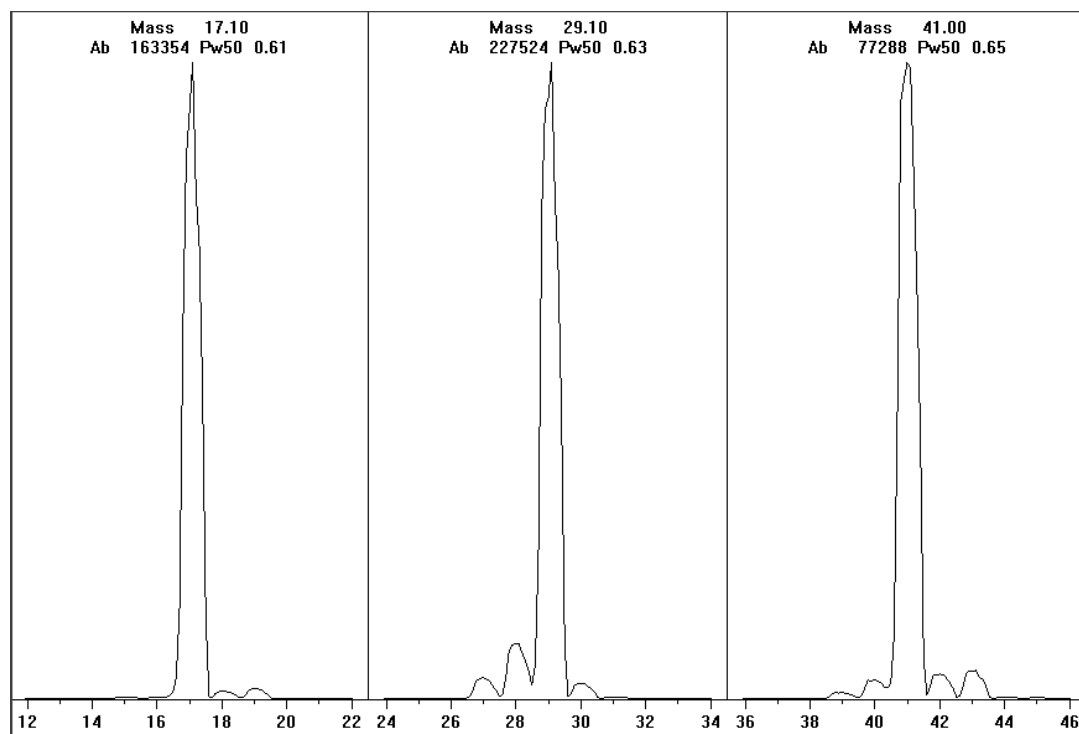
- 1 按下 **GasA** 按钮，证实只有 **GasA** 指示灯亮
- 2 流量调到 20%
- 3 检查真空规确证压力是否正确，参看 62 页
- 4 从 **Set up** 菜单项上选择 **Methane Pretune**
此调谐目的是调甲烷反应气离子的 m/z 28/27 比值
- 5 检查反应气离子的扫描图
 - 确信在 m/z 32 处没有峰出现，若出现此峰表明有漏气存在，找出漏气之处解决问题，因为在漏气情况下进行 CI 操作将很快污染离子源。
 - 确证 m/z 19（水质子化）不大于 m/z 17。
- 6 进行甲烷流量调节
使 m/z 28/27 比例在 1.5 到 5.0 之间。

注意

若在漏气或大量水分存在情况下继续进行 CI 自动调谐，结果将造成离子源严重污染，为此需要 **关闭 MSD 放气，清洗离子源**。

5 CI 操作

设置甲烷反应气流量



在烘烤一天多后甲烷的初步调谐：注意丰度 m/z 19 较低，看不到 m/z 32 峰，说明 MSD 可能还有点水汽，但 m/z 19 的丰度应始终低于 m/z 17。

5 CI 操作

进行 CI 自动调谐

进行 CI 自动调谐

在调节甲烷反应气流量之后, 应进行 MSD 的离子透镜聚焦和电参数的调谐, 用 Perfluoro-5,8-dimethyl-3,6,9-trioxidodecane(PFDTD) 作为校正标准物。不采用校正气充满整个真空室的进样方式, 而是通过 GC/MSD 接口控制气体流量方式使 PFDTD 直接进入离子化室。

注意

在系统从 EI 切换到 CI, 或某种原因而关机放气后, 在调谐之前都必须烘烤至少 2 小时, 为得到最佳灵敏度在分析样品之前最好进行较长时间烘烤。

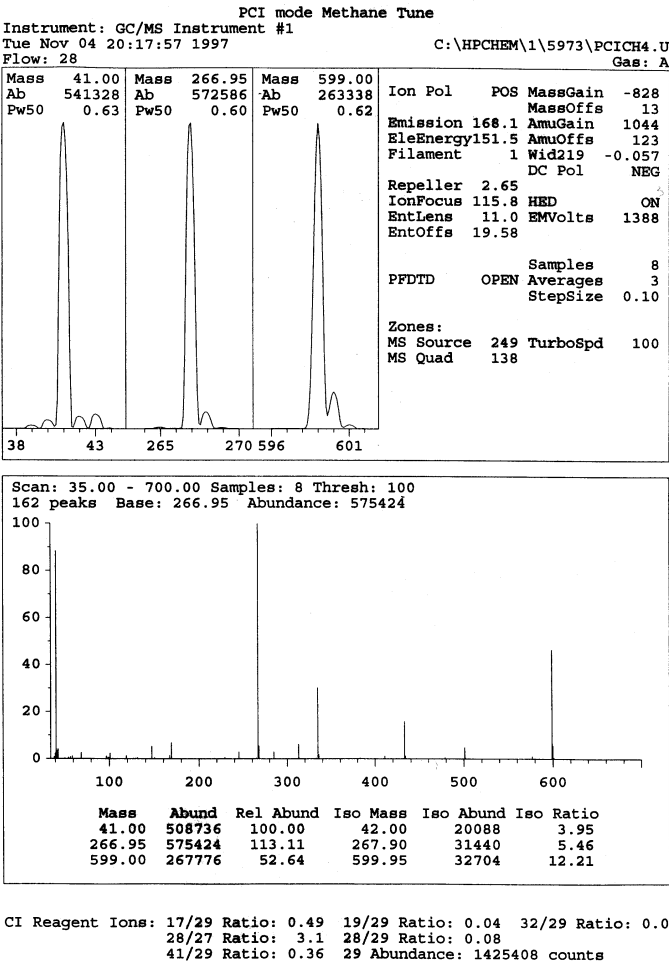
由于其它反应气的正 CI 不产生 PFDTD 离子, 所以只进行甲烷反应气的 PCI 自动调谐。PFDTD 离子在任何种反应气的 NCI 中均可见到, 但无论做正、负 CI 或用任何其它反应气, 始终要先进行甲烷 PCI 自动调谐。

缺省 CI 调节参数

反应气体	甲烷		异丁烷		氨		EI
离子极性	正	负	正	负	正	负	N/A
发射电流	150 μ A	50 μ A	150 μ A	50 μ A	150 μ A	50 μ A	35 μ A
电子能量	150 eV	150eV	150eV	150eV	150eV	150eV	70
灯丝	1	1	1	1	1	1	1 or 2
推拆极	3 V	3 V	3 V	3 V	3 V	3 V	30 V
离子聚焦	130 V	130 V	130 V	130 V	130 V	130 V	90 V
入射透镜 (增益)	0 mV/amu	0 mV/amu	0 mV/amu	0 mV/amu	0mV/amu	0 mV/amu	0 mV/amu
入射透镜 (补偿)	20V	20	20V	20	20V	20	25
倍增器电压	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Gas Off 按钮	Off	Off	Off	Off	Off	Off	On
气体选择阀	A	A	B	B	B	B	N/A
建议使用流量	20%	40%	20	40	20	40	N/A
离子源温度	250°C	150°C	250°C	150°C	250°C	150°C	230°C
四极杆温度	106°C	106°C	106°C	106°C	106°C	106°C	150°C
接口温度	320°C	280°C	320°C	280°C	320°C	280°C	280°C
自动调谐	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes	Yes

进行正 CI 自动调谐 (仅为甲烷)

- 1 调入 PCICH4.U 调谐文件，按缺省值设置参数
- 2 设置甲烷气的流量，参看 54 页
- 3 在 Tune 菜单项中，单击 CI Autotune 项
调谐没有性能指标，如果自动调谐能完成，就算通过了。



5 CI 操作

进行负 CI 自动调谐（任何反应气均可）

进行负 CI 自动调谐（任何反应气均可）

- 1 调入 **NCICH4.U** 调谐文件，（或原来使用过的反应气调谐文件或按缺省值设置参数）
按缺省的温度及其它参数设置。
- 2 如果对所使用的反应气还没有的调谐文件，那么在 **Setup** 菜单项中单击 **Select Reagent Gas** 项，然后选择要使用的反应气体
- 3 在 **Tune** 菜单项，单击 **CI Autotune**
调谐没有规定性能指标限制，如果自动调谐能完成就算通过了。

验证正 CI 的性能指标

所需材料:

二苯酮 (Benzophenone), 100 pg/μl (8500-5440)

- 1 证实调谐文件 **PCICH4.U** 已经调入
- 2 在流量控制面板上, 关闭 **Purge off** 将 **GasA** 设在 **20%** 处
- 3 在 **Manual Tune** 窗口中, 进行 **CI** 设置, 见 54 页
- 4 运行 **CI Autotune**, 见 56 页
- 5 运行 **PCI sensitivity method:** (方法文件), 用 **1 μl** 的 **100pg/μl** 二苯酮标样进样测试
- 6 检查测试结果, 信噪比应为 **S:N > 75:1 RMS**

5 CI 操作

验证负 CI 的性能

验证负 CI 的性能

所需材料： 八氟萘, 1 pg/μl (8500-5441)

- 1 确证 MSD 在 EI 方式操作时是正常的。
- 2 调入 NCICH4.U 调谐文件，接受其温度设置参数。
- 3 打开 Purge 和 Gas A, 灯亮，让系统稳定 90 min。
- 4 关闭 Purge，设置 Gas A 流量为 40%。
- 5 在 Manual Tune 窗口下运行 CI Autotune，见 60 页。
注意调谐没有性能指标的规定，只要自动调谐能完成就算通过。
- 6 运行 NCI 灵敏度方法：用 1 μl of 1 pg/ml 八氟萘标样进行测试。
- 7 检查测试结果，信噪比应为 S/N > 500:1 RMS。

运行反应气流量控制模块

请参看 HP 5973 MSD Reference Collection 光盘有关气体流量控制模块的演示。

流量控制模块框图：						
结果	Gas A 流量	Gas B 流量	吹扫 用 Gas A	吹扫 用 Gas B	抽空流量模块	等待，放空或 EI 方式
控制面板指示灯 (LEDs)						
Gas A (绿)	On	Off	On	Off	Off	Off
Gas B (黄)	Off	On	Off	On	Off	Off
Purge (红)	Off	Off	On	On	On	Off
Gas Off (红)	Off	Off	Off	Off	On	On
阀的状态						
阀 A	Open	Closed	Open	Closed	Closed	Closed
阀 B	Closed	Open	Closed	Open	Closed	Closed
MFC	On → setpoint	On → setpoint	On → 100%	On → 100%	On → 100%	Off (→0%)
隔离阀	Open	Open	Open	Open	Open	Closed

5 CI 操作
监测高真空压力

监测高真空压力

所需材料: 真空规控制器 (HP 59864B)
真空规边接线 (8120-6573)

警告 当 MSD 处在真空状态下，不要从真空规上拨下或插上接线，因真空规管有破裂危险而会造成伤害。

警告 若使用氦气作载气，不要打开真空规管电源。因为如果有氢气在真空室内积累，那么真空规的灯丝会点燃氢气。

- 1 将真空规与控制器连接好，见 100 页。
- 2 启动 MSD 抽真空，见 40 页。
- 3 打开真空控制背板上的电源开关。
- 4 按下并放开 GAUGE 按钮。
几秒钟之后应显示出压力指示。

压力显示方式 X.X - X 这里的 - X 是 10 的指数，单位是 Torr。

如果 MSD 的压力大于 8×10^{-3} Torr，真空规将不会正常打开，仅显示约 9 秒后就灭了。因为真空规只能显示流量介于 8×10^{-3} 到 3×10^{-6} Torr 范围的压力。真空规是用氮气校正的，而在此指示的压力都是 $^{14}N_2$ 氮气。

对压力的最大影响是载气的流量，下面列出氮作载气时在不同流量下的典型压力，这里给出的压力只是近似值，并且不同仪器也会有差别。

典型的压力读数

使用 HP 59823B 高真空规控制器，要注意总流量是以甲烷校准的，真空规测量用氮气校准，因此这种测量不是精确的，只作为一种指示，以读出系统的压力，它们是在以下条件得到的，注意这些条件也是典型的 PCI 温度：

离子源温度	250°C
四极杆温度	106°C
接口温度	320°C
氮载气流量	1ml/min

MFC (%)	压力 (Torr)		
	甲烷	异丁烷	氨
10	5.6×10^{-5}	6.5×10^{-5}	4.7×10^{-5}
15	7.7×10^{-5}	9.2×10^{-5}	6.7×10^{-5}
20	9.8×10^{-5}	1.2×10^{-4}	8.5×10^{-5}
25	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.0×10^{-4}
30	1.4×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.2×10^{-4}
35	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.4×10^{-4}
40	1.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.6×10^{-4}
45	2.0×10^{-4}	2.6×10^{-4}	1.9×10^{-4}
50	2.2×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.1×10^{-4}
60	2.7×10^{-4}	3.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}

要熟悉你自己的系统在通常条件下的测量数值，并观测其变化情况，这常常可能会反映出真空和气体流量出现的问题。

5 CI 操作

使用其它的反应气

使用其它的反应气

这一节将介绍使用异丁烷、氨作为反应气体，在试图使用其它反应气体之前，应该先熟悉配备 CI 的 HP 5973 MSD 以甲烷作为反应气体的操作方式。

注意

不要使用氧化亚氮作为反应气，它将很快缩短灯丝的使用寿命。

从甲烷气改变到异丁烷、氨等其它反应气体，其化学离子化的过程不同，它们产生不同的离子，其反应机理已在第二章操作原理中介绍过了。如果你从未做过化学电离，建议在做之前回顾一下有关内容。

注意

并不是所有设置条件对所有反应气及所有操作方式都可实现。详见下表。

反应气体 / 方式	反应离子质量	流量调节离子： 比值	PFDTD 校正离子
甲烷气 / PCI	17, 29, 41 ^a	28/27: 1.5 – 5.0	41, 267, 599
甲烷气 / NCI	17, 35, 235 ^b	N/A	185, 351, 449
异丁烷 / PCI	39, 43, 57	57/43: 5.0 – 30.0	N/A
异丁烷 / NCI	17, 35, 235	N/A	185, 351, 449
氨 / PCI	18, 35, 52	35/18: 0.1 – 1.0	N/A
氨 / NCI	17, 35, 235	N/A	185, 351, 517

a. 除甲烷外其它反应气都不能形成 PFDTD 离子，用甲烷先作自动调谐，然后以相同的参数用于其它反应体。

b. 对甲烷气没有负的反应离子形成。为了进行初始调谐，可利用本低中的离子：17 (OH⁻), 35 (Cl⁻), 和 235 (ReO₃⁻)。这些离子不能用作反应气流量的调节。对 NCI 将流量设在 40%，然后根据实际应用需要调节到合适的流量。

异丁烷 CI

如果希望谱图中碎片少些，则通常使用异丁烷作化学电离反应气。因为异丁烷的质子亲合能高于甲烷，而且在电离反应过程中传递能量较少，异丁烷常发生的电离机制是加成和质子转移反应。样品本身对反应过程也有影响。

氨 CI

氨气是希望减少 CI 谱图中的碎片离子常采用的一种反应气。因为氨的质子亲合能高于甲烷，而且在电离过程中能量转移较少。因为许多感兴趣的化合物的质子亲合能教小，氨的化学电离质谱常是 NH_4^+ 离子加成的结果，在某些情况下还接着失水。氨反应气的主要离子质量在 m/z 18,35 和 52, 对应离子是 NH_4^+ , $\text{NH}_4(\text{NH}_3)^+$, 和 $\text{NH}_4(\text{NH}_3)_2^+$ 。

MSD 的异丁烷和氨化学电离的调节步骤如下：

- 1 先用甲烷和 PFDTD 进行标准的正 CI 自动调节。
- 2 在 Setup 菜单下，单击 Select Reagentgas 项，并选择 Isobutane 或 Ammonia。
这将改变到所选反应气的菜单，并选择相应的缺省调谐参数值。
- 3 选择一新的调谐文件，或原来已用过的气体的 PCI 调谐文件。
- 4 打开 Gas B。
当淡黄色的指示灯停止闪烁，并且 Purge 的指示灯灭，将载气流量设在 20%。
- 5 在 Setup 菜单下，单击 isobutane（或 ammonia）Flow Ajust。
在 PCI，对异丁烷和氨没有的自动调谐
- 6 若要进行异丁烷和氨的 NCI 方式，调入 NCICH4.U 或调入一个已经存在的 NCI 所使用的反应气的调谐文件。

注意

使用氨气对仪器维护会有影响。请参看维护章节中的详细内容。

5 CI 操作

使用其它的反应气

注 意

氨气的压力必须小于 **5 psig**，过高的压力会造成氨从气态冷凝到液态。氨气瓶要始终保持直立位置，将氨气的管线围绕气瓶绕上几圈，这有助于防止液体氨流出。

氨气会破坏真空泵的气流和密封性，因此进行氨的 CI 操作需要更经常进行真空系统的维护。

注 意

当每天运行氨的 CI 方式超过 **5 小时**，必须打开前级泵的气镇阀至少 **5 小时 / 每天**，以减少损坏泵的密封，参看 **96 页**。在使用氨气之后一定要用甲烷气吹扫。

通常用 **5% 氨和 95% 甲烷**或 **5% 氨和 95% 氮**混合物作为反应气。这已足够使氨气达到最好的化学电离，同时减小其负效应。

二氧化碳 NCI

二氧化碳经常作为负 CI 的缓冲气，它具有明显的优点：容易获得，安全。

5 CI 操作

使用其它的反应气

5 CI 操作

使用其它的反应气

6

故障排除提示与技巧, 69
漏气, 70
与压力相关的现象, 74
无反应气流量真空差, 75
压力和反应气流量高, 76
当反应气流量改变而压力无变化, 77
与信号有关的现象, 78
没有峰, 79
反应气信号没有或很弱, 81
PFDTD无信号或信号弱但反应气离子正常, 83
过高的噪声或信噪比低, 84
m/z19 峰大, 85
出现m/z32峰, 86
与调谐有关的现象 (概述), 87
反应气离子比例不好调或不稳定, 88
电子倍增器电压过高, 89
不能完成自动调谐, 90
峰宽不稳定, 91

故障排除

故障排除

本章描述了配备PCI/NCI的HP 5973 MSD的故障排除方法。大部分在HP 5973 MSD硬件手册（G1090–90001）中的故障排除信息也适于在配有CI的MSD应用。

CI常见问题

由于CI所需部件增加的复杂性，因而增添了许多潜在的问题。到目前为止，CI最常见最严重的问题是有关漏气或反应气的输入系统污染。NCI对空气的存在异常敏感，而且虽然对PCI影响不大的漏气却可以对NCI的灵敏度造成损害。

正如对EI，如果MSD运行正常，也不存在漏气，而样品灵敏度出现的问题，则建议应首先考虑GC进样口的维护。

- 用错反应气
- 反应气没有接上或反应气进气口接错
- 调谐文件的离子输入错误
- 选错调谐文件
- 在关机放气前烘烤时间不够（本底太高）
- 柱子装错位置（柱子伸出接口末端> 1mm）
- 未安接口密封垫
- EI源安装成CI模式
- EI灯丝或其它EI源部件安装在CI源
- 反应气流路漏气
- CI灯丝伸长或下垂
- EMV高
- 线性（无折点）电子能量（EI energy）变化

故障排除提示和技巧

下面以具体的CI实例说明故障排除的一般原则

原则1: “查看曾经改变了什么。”

许多问题是由于人们错误的动作造成的，每次系统受到损坏，总是因作某些改变而出现新问题。

- 若MSD抽真空，要想到存在漏气或不正确的装配。
- 若反应气瓶或气体净化器刚换过，要想到是否漏气，或污染或换的气体不对。
- 若刚换色谱柱，则要想到漏气，污染或柱子脱气。
- 若才切换极性或换反应气，则要考虑调入内存的调谐文件是否与操作方式相适应。

原则2: “如果较复杂的调节不能工作，则返回到最简单的操作做起。”

较复杂的任务不仅不好操作，而且排除故障也不容易，CI需比EI有更多的部件需要正确地工作。

- 如果NCI操作有问题，证实一下PCI是否能正常操作。
- 如果其它反应气有问题，那么证实一下用甲烷气操作是否正常。
- 如果CI出现问题，证实一下EI是否正常。

原则3: “分隔解决问题。”

这一技术称作“分隔式”排除故障。如果能把问题分解成为系统的一个部分，则容易处理得多。

- 为解决漏气，先关闭气体选择阀，而让隔离阀和MFC开着（打开 **Purge** 和 **Gas Off**）若m/z 32的丰度减小，则问题出在流量模块的上游部位。

6 故障排除

漏气

漏气

如何知到是漏气问题?

大漏可以从真空系统的状态检测到，此时前级泵有很大的水泡咕嘟声音，分子泵转速不能达到95%的 速率，或存在微漏的情况则真空规显示出较高的指示压力。

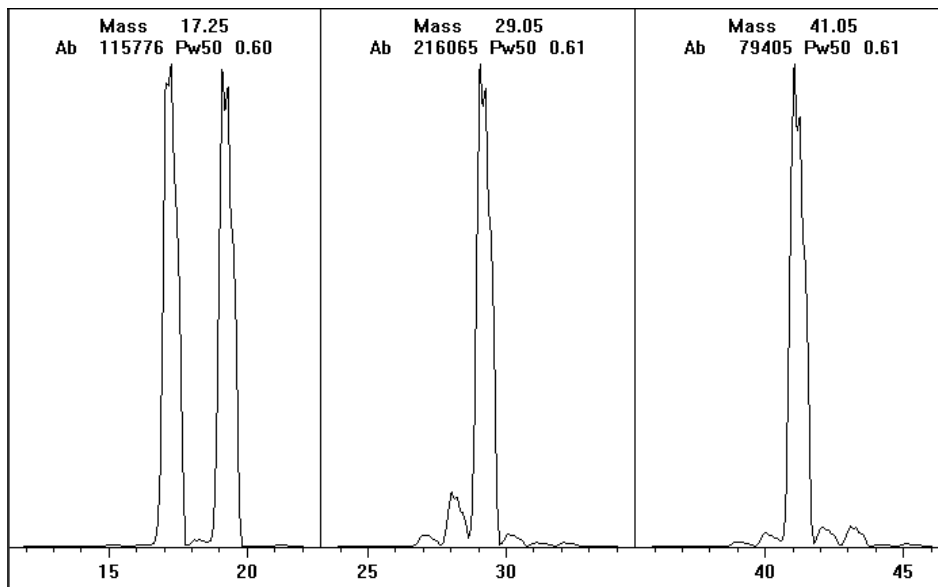
注意，由于总流量是以甲烷气校准的，而真空规是以氦气校准的，因此实际的测量结果不是精确的绝对标准，但此读数仍是有代表性的，它们是在以下条件得到的:

离子源温度	250° C
四极杆温度	106° C
接口温度	320° C
氮载气流量	1ml/min

MFC (%)	压力 (毛)		
	甲烷	异丁烷	氮
10	5.6×10^{-5}	6.5×10^{-5}	4.7×10^{-5}
15	7.7×10^{-5}	9.2×10^{-5}	6.7×10^{-5}
20	9.8×10^{-5}	1.2×10^{-4}	8.5×10^{-5}
25	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.0×10^{-4}
30	1.4×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.2×10^{-4}
35	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.4×10^{-4}
40	1.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.6×10^{-4}
45	2.0×10^{-4}	2.6×10^{-4}	1.9×10^{-4}
50	2.2×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.1×10^{-4}
60	2.7×10^{-4}	3.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}

当设定甲烷流量时一定要检查是否存在微漏，进行粗略调谐， m/z 19（质子化的水分子）应小于 m/z 17。如MSD开始抽真空， m/z 19是否随之降低。

不应该出现 m/z 32 (O_2)。若出现说明存在漏气，这是判断的依据。



负CI 提示

由于负CI非常灵敏，在EI下检测不到的漏气都会引起负CI灵敏度下降，为了检测NCI中的这种漏气现象，进入氟萘样品，此时基峰应在 m/z 272，如果 m/z 238大于 m/z 272说明有漏气。

6 故障排除

漏气

如何找漏？

1 查看最后动过的密封部位

- 如果MSD刚抽真空，压一下侧板使其密封更好些。如果分析器和 GC/MSD接口没很好对准，会使侧板密封不好。
- 如果是刚换反应气瓶或气体净化器，则检查一下安装情况并重新都紧一遍打开过的各个接头。

2 检查进样口密封垫片和接口螺帽

毛细管的密封垫圈在加热几次后常会松动，接口螺帽不要拧得过紧。

3 如果在流量模块的VCR部件曾松开过，重新将其拧紧密封垫必须更换，这些密封垫最多只用一次。

警 告

除非是要换密封垫，不要松动VCR上的任何部件，否则会引起漏气。

4 请记住在CI方式下，常见的微漏不是在载气就是反应气的管线上

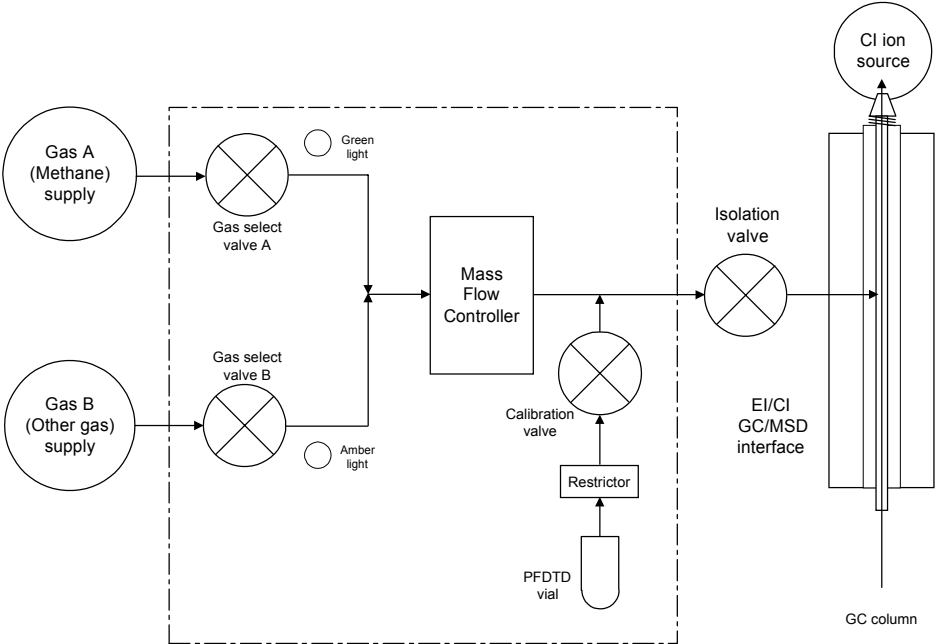
在CI方式下，由于离子盒内的压力较高，主真空室漏气不容易察觉出来。

5 分隔系统

- 用关闭的方法，先关气体选择阀（**Gas Off** 和**Purge** 开着），然后沿气路往下关闭隔离阀（**Gas Off** 开着**Purge** 关）。
- MSD降温并关机放气，取下GC柱子，打开接口盖。

通常用氦气或其它检漏用气体来检漏，但请注意，这种方式对反应气流路系统不合适，因为如果在进样口到流量模块存在漏气，大概需要15分钟欲被检测的显示漏气的峰才能到达离子源。

CI流量控制模块
框图



流量模块状态:						
结果	Gas A 流量	Gas B 流量	吹扫 Gas A	吹扫 Gas B	抽空气	等待、放空或 EI方式
控制面板指示灯状态						
Gas A (绿色)	亮	不亮	亮	不亮	不亮	不亮
Gas B (淡黄色)	不亮	亮	不亮	亮	不亮	不亮
Purge (红色)	不亮	不亮	亮	亮	亮	不亮
Gas Off (红色)	不亮	不亮	不亮	不亮	亮	亮
阀状态						
阀 A	开	关	开	关	关	关
阀 B	关	开	关	开	关	关
MFC	开→调节点	开→调节点	开→100%	开→100%	开→100%	关(→0%)
Isolation 阀	开	开	开	开	开	关

6 故障排除
与压力相关的现象（概述）

与压力相关的现象（概述）

下面涉及的都是与高真空压力有关的故障现象，以下将详细讨论每一种现象。总流量是用甲烷气校准的，高真空规是以氦气校准的，因此测量不是精确的绝对标准，只作为观察读数的一种指示，它们是在以下条件下取得的。

离子源温度	250°C
四极杆温度	106°C
接口温度	320°C
氦载气流量	1ml/min.

MFC (%)	压力(毛)		
	甲烷	异丁烷	氦
10	5.6×10^{-5}	6.5×10^{-5}	4.7×10^{-5}
15	7.7×10^{-5}	9.2×10^{-5}	6.7×10^{-5}
20	9.8×10^{-5}	1.2×10^{-4}	8.5×10^{-5}
25	1.2×10^{-4}	1.4×10^{-4}	1.0×10^{-4}
30	1.4×10^{-4}	1.8×10^{-4}	1.2×10^{-4}
35	1.6×10^{-4}	2.0×10^{-4}	1.4×10^{-4}
40	1.8×10^{-4}	2.3×10^{-4}	1.6×10^{-4}
45	2.0×10^{-4}	2.6×10^{-4}	1.9×10^{-4}
50	2.2×10^{-4}	3.0×10^{-4}	2.1×10^{-4}
60	2.7×10^{-4}	3.5×10^{-4}	2.5×10^{-4}

无反应气流量而真空不好

可能的原因	本底中有过多水气存在
措施	扫描10 – 40 amu范围，本底中显示大的 m/z 19 ($> m/z$ 17)峰，说明存在水。可以再烘烤仪器并且通入反应气吹掉积存的水气。
可能的原因	漏气
措施	运行甲烷气预调谐（见54页）有明显的 m/z 32说明系统漏气。检查漏气部位解决问题请参看本章开始有关漏气的叙述。
可能的原因	前级泵工作不正常。
措施	换泵油，如果换油不解决问题，可能需要换整个泵，请与HP维修人员联系。
可能的原因	涡轮分子泵工作不正常。
措施	检查泵速，至少应在95%，请与HP 维修人员联系。
警告	使用氨反应气会缩短前级泵油和泵本身的寿命，请参看本手册维护的章节。

6 故障排除
高的压力和反应气流量

高的压力和反应气流量

可能的原因	反应气流速太大。
措施	适当降低反应气体流量，检查反应气离子比例是否正确，请参看54页。
可能的原因	漏气
措施	运行甲烷气预调谐，见54页有 m/z 32 峰存在说明有漏气，查出漏气部位解决问题，请参看本章开始有关漏气部分。
可能的原因	未安装接口堵头。
措施	检查存放离子源的盒子，若堵头不在盒中，关闭MSD，并查看堵头是否正确安装在上面。

当反应气流量改变而压力无变化	
可能的原因	反应气的调节器是关着的。
措施	检查看如果需要则打开调节器
可能的原因	反应气调节器设置错误位置。
措施	将反应气调节设在10 psi (70 kPa) 对甲烷或者异丁烷设在3 – 10 psi (20 – 70 kPa) 。
可能的原因	反应气瓶上的阀是关闭的。
措施	检查一下，若需要，则打开反应气瓶的阀。
可能的原因	反应气瓶空了。
措施	检查一下，若需要，则更换反应气瓶。
可能的原因	反应气管线挤压，扭曲或未连接。
措施	检修反应气管线，修理所有损坏的地方，检查反应气管线确实接到GC接口的三通接头上。
可能的原因	GC/MSD接口堵塞或损坏了。
措施	检查流路，修好或更换有问题的部件。

与信号有关的现象(概述)

本节讨论与信号有关的故障现象，如信号太大，太小，噪声信号或错误的信号，与此有关的现象常发生在调谐或数据采集过程中。

由于无效的信号改变自动调谐中的错误信息。

这节中将详述以下现象：

- 无反应气信号或信号弱，见82页。
- 无PFDTD 信号或很弱，见84页。
- 过高的噪声，见85页。
- 色谱峰信号低，见85页。
- 信噪比低。
- 大的 m/z 19峰，见86页。
- m/z 32 峰，见87页。

没有峰

当解决“无峰”的故障时，最重要的是要弄清楚正在进行什么操作方式和看不到什么峰，一般总是从甲烷气的PCI开始做，并检查反应气离子的出现情况。

在PCI中无反应气 离子的峰

如果MSD一直工作得很正常，而且未曾有任何变化。

- 调入了错误的调谐文件，或调谐文件出错了。
- 错误的离子极性（NCI里看不到反应气离子）。
- 没有反应气流量，查看本底离子并检查压力。
- 选错了调谐文件用的反应气（查看出现错误的离子）。
- 存在大的漏气。
- 离子源脏了。
- 真空很差（泵的问题）见75页。

如果MSD刚从EI切换到CI

- 没装接口堵头。
- 没有反应气流。
- 分析器未密封好（很大的漏气）。
- 调入错误的调谐文件，或调谐文件出错。
- 离子源脏了或连接不正确。
- 选错用于调谐文件的反应气（查看错误的离子）。

6 故障排除

没有峰

在PCI中没有PFDTD 峰

- 使用了不正确的反应气，在异丁烷和氨气中不会有PFDTD 峰，换到甲烷气。
- 分析器未密封好（大漏气）。
- 没有校正标样气了。
- 校正气 阀有问题。
- 在载气或反应气管路中存在漏气。

在NCI中没有反应气离子的峰

- 在NCI中反应气未离子化；查找本底离子。
- 检查调谐参数。
- 如果看不到本底的离子，回到甲烷气的PCI。

在NCI中没有PFDTD离子峰

- 查找本底峰
- 改变调谐参数
- 返回到甲烷气的PCI

在NCI中没有样品峰

- 查找本底离子峰
- 返回到甲烷的PCI

在NCI的OFN（八氟萘）谱图中 m/z 283 峰很大

- 查找本底离子
- 找出微漏的部位，密封好

反应气信号没有或很弱

可能的原因	如果是刚安装好CI离子源，而在漏气及较多水分的情况下，进行过多次自动调谐，那么离子源可能被污染了。
措施	解决漏气问题。 清洗离子源，在调谐之前烘烤8小时，参见本手册中 <i>维修维护</i> 章节。
可能的原因	通入错误选择的反应气。
措施	打开用于调谐文件的反应气。
可能的原因	离子极性设置为负极性，在NCI中不形成反应气离子。
措施	切换到正的离子方式。
可能的原因	反应气流量设的太低。
措施	增加反应气流量。
可能的原因	反应气管线断路、扭曲、挤压或未连接。
措施	查出原因，必要时，修好或更换管线。
可能的原因	错误的连接灯丝。
措施	证实灯丝1为CI离子源的灯丝，而灯丝2是虚设的灯丝。
可能的原因	灯丝上积碳或灯丝下垂未对准。
措施	检查灯丝，必要时将灯丝换掉。

6 故障排除

反应气信号没有或很弱

可能的原因	系统内空气或水气太大。
措施	运行甲烷的预调谐，通常会有明显的 m/z 32 和19 峰，表明漏气和水的存在，烘烤和吹扫，直至 m/z 32 比 m/z 31 小，且 m/z 19 降到很弱，若 m/z 32 峰未降低，说明是漏气，见本手册维护章节最后关于漏气的说明。
可能的原因	信号线未接上。
措施	检查证实，然后接上信号线。
可能的原因	灯丝或灯丝架与离子盒或推斥极短路。
措施	检查灯丝，必要时将灯丝架调正。
可能的原因	电子束的入口断路。
措施	检查电子入射的小孔，必要时，用提供的0.016inch的小钻子擦净小孔。若电子束的入口严重污染可能需清洗离子源，参见本手册维修部分的有关信息。
可能的原因	离子源的接线未接或没接对。
措施	检查推斥极，确信推斥极导线牢固的装在其位置上，检查离子聚焦和入射透镜接线，是否接错，若接错将其纠正过来。
可能的原因	倍增器的导线有一个未连接上（在主真空室内）
措施	检查并正确连接好。
可能的原因	甲烷/异丁烷气体净化器饱和了。
措施	更换气体净化器。

PFDTD无信号或信号弱但反应气离子正常

可能的原因	在PCI中通了其它气体而不是甲烷气。
措施	切换到甲烷气。
可能的原因	错误的或不正常的调谐文件。
措施	检查调谐文件。
可能的原因	校正标样小瓶内没有PFDTD
措施	检查在流量控制器背面装校正标样的小瓶，必要时，加入PFDTD.标样。但注意不要加满小瓶；保持液面距瓶的顶部0.5cm空隙。
可能的原因	进入流量控制模块的甲烷气压力太高。
措施	检查确证输入甲烷的调节阀设置在10 psig (70 kPa)。
可能的原因	CI离子源脏了。
措施	清洗离子源，参看本手册维修章节有关信息。
可能的原因	在重装校正用样品小瓶后校正气 的阀未吹扫。
措施	按维修章节所叙吹扫校正气阀，然后清洗离子源。
可能的原因	小瓶内的校正标样装得太满，过量的PFDTD会遏制化学电离反应。
措施	按维修章节介绍方法检验小瓶内的PFDTD液面。

过高的噪声和信噪比低

可能的原因	GC进样口需维护。
措施	参考HP 6890 GC 手册。
可能的原因	CI离子源脏了。
措施	清洗离子源，参看手册维修章节详尽信息。
可能的原因	真空不好。
措施	检查高真空规控制器压力。
可能的原因	漏气。
措施	运行甲烷的预调谐(PCI)。 m/z 32 峰较大表明漏气，检查并纠正任何漏气部位，见本节开始有关漏气部分的信息。
可能的原因	甲烷和异丁烷气体净化器饱和了。
措施	更换气体净化器。

m/z 19峰大

如果m/z 19 峰的丰度是m/z 17 的二倍以上，说明系统内的水气可能较多。

可能的原因

在上一次关机放气前，系统未充分的烘烤。

措施

按手册维修章节所述进行系统的烘烤。

可能的原因

反应气输入管线和流量模块残存的湿气太大。

措施

吹扫反应气输入管线和流量控制模块，至少60分钟，见维修章节。

可能的原因

反应气输入管线污染了。

措施

更换反应气输入管线，并吹扫管路和流量模块。

可能的原因

甲烷/异丁烷气体净化器饱和了。

措施

更换气体净化器。

6 故障排除
出现m/z 32峰

出现m/z 32峰

在甲烷气预调谐时，有显著的m/z 32 出现说明系统漏气。

可能的原因 放气后残留的空气 – 在用m/z 19峰检查水气时，放入空气引起的。
措施 按维护章节所述烘烤系统。

可能的原因 新的或脏的反应气输入管线。
措施 按维修章节所述吹扫反应气输入管线和流量控制模块。

可能的原因 漏气。
措施 检查漏气之处并解决发现的所有问题，然后清洗离子源。参看本节最后部分关于漏气的所有信息。

可能的原因 反应气输入管线污染。根据是否换过气瓶或检查过漏气来推断管线的污染。
措施 更换反应气输入管线。

可能的原因 毛细管柱断了或未正确连接好。
措施 检查毛细管柱，确证是否断了并正确连接好。

可能的原因 甲烷/ 异丁烷气体净化器饱和。
措施 更换气体净化器。

与调谐器有关的现象（概述）

这节叙述有关调谐的故障现象，许多现象出在调谐过程或结果中，包括以下内容：

- CI离子的比例不好调或不稳定
- 高的电子倍增器电压
- 不能完成调谐
- 峰宽不稳定
- 调谐时峰分裂
- 调谐报告中m/z70丰度不正确

6 故障排除

反应气离子比例不好调或不稳定

反应气离子比例不好调或不稳定

可能的原因	在MSD系统中或反应气输入管线残留空气和水气。
措施	运行甲烷气的预调谐，存在空气会显示明显的 m/z 32，而过量的水气会显示 m/z 19 > m/z 17。无论出现哪一种情况，吹扫反应气输入管线和烘烤MSD。见40页。如果 m/z 32 还出现说明有漏气。在解决所有问题后，需清洗离子源。
可能的原因	漏气。
措施	运行甲烷气预调谐（PCI方式），出现大的 m/z 32 峰说明系统漏气，检查出漏气部位解决问题，见本章开始有关漏气的说明。
可能的原因	反应气输入压力不对。
措施	检查反应气输入调节阀，压力应该调到 20 psi (140 kPa)。
可能的原因	在反应气的传输线上存在漏气，这和甲烷气流量比正常值高，而反应气离子比例一直很低的情况类似。
措施	检查反应气输入管路，找出问题解决。
可能的原因	CI 离子源脏了。
措施	清洗离子源，请参看维修有关章节。
可能的原因	接口堵头安装位置不正确、堵头损坏或没安装。
措施	检查接口堵头情况，取下重新正确安装，若坏了需更换新的，没装请装上。

电子倍增器电压过高	
电子倍增器的使用电压范围从几百伏到3000 V，如果CI自动调谐过程中电压高达3000 V, 或接近3000V，但能找到峰并完成调谐，说明存在问题。	
可能的原因	灯丝坏了，CI的灯丝坏了，但不一定是断了。检查电子能量变化，曲线应有一个最大值拐点，若曲线是线性的斜率为正值而没有拐点，并且倍增器电压还是很高，那么灯丝就未对准离子盒的小孔，大部分电子并未进入离子源。
措施	更换灯丝。
可能的原因	分析器的温度设置不合适。
措施	证实离子源和四极杆温度是否正确，缺省值的离子源温度对PCI是250°C，NCI是150°C，四极杆在两种CI方式都是106°C。
可能的原因	CI离子源脏了。
措施	清洗离子源，参看手册的维修章节。
可能的原因	电子倍增器坏了，切换到EI方式确认一下。
措施	更换电子倍增器。

不能完成自动调谐	
可能的原因	调谐文件不对或有错。
措施	检查调谐参数。
可能的原因	甲烷的 <i>m/z</i> 28/27 比值不对，正确值应在1.5 和5.0之间。
措施	若比例不对，将其调节到正确值，见54页。
可能的原因	CI源脏了。
措施	清洗离子源，参看维修章节有关内容。
可能的原因	空气和水气大。
措施	参看有关漏气的章节，解决所有问题后清洗离子源。

峰宽不稳定

可能的原因 调谐文件不对或有错。

措施 检查调谐参数。

可能的原因 CI离子源脏了。

措施 清洗离子源，参看维修章节有关内容。

可能的原因 漏气。

措施 运行甲烷的预调谐（PCI），显著的 m/z 32峰表示系统漏气，检查并解决有漏气的问题，参看本章开始有关漏气的内容，在解决漏气后，清洗离子源。

7

清洗离子源, 95
减少氨气对前级泵的伤害, 96
更换甲烷 / 异丁烷气体净化器, 97
重装 CI 校正标样的小瓶, 98
吹扫 CI 校正标样的阀, 100
连接真空规控制器, 101
清洗反应气体输入管线, 103

维修维护

维护维修

本节叙述维护维修及安装化学电离源硬件必备的设备，除本节中更改之处，原有 HP 5973 MSDs 硬件维护维修手册 *HP 5973 MSD Hardware Manual* 的内容也适用于装有化学电离源的 MSDs，务必在使用本章的任何方法资料之前阅读硬件手册 *HP 5973 MSD Hardware Manual* (G1099-90001) 维护维修章节中的 ***Before Starting*** 内容。

光盘演示的维护维修资料

许多维护维修方法在多种 MSD 的光盘资料中都有。请观看这些演示内容。

CI 增加了离子源清洗的需求

运行 MSD CI 操作的主要问题是需要更经常地清洗离子源。由于 CI 要求较高的离子源压力，因此 CI 操作方式的离子源比 EI 操作时更易被污染。

警告

当用有毒溶剂进行任何维护维修时一定要在通风厨内操作，MSD 务必是在通风良好的室内运行。

使用氨化学电离增加了前级泵维护的要求

当使用氨气作为反应气，其维修要求也须相应改变，氨气会引起前级泵油较快变坏，因此要更经常检查和更换前级泵油。

在通过氨气之后一定需要用甲烷气吹扫。

氨气瓶应置于直立的位置，这有助于防止液态的氨进入流量模块。

清洗 CI 离子源

CI 离子源的清洗与 EI 源稍有不同，请参见 HP 5973 MSD 光盘资料的演示的步骤。

清洗周期

由于 CI 源在较高压力下操作，因此其清洗的频繁次数比 EI 源多，清洗离子源没有规定日程，不是固定周期的维护步骤，而是不定期的，只要离子源脏了就应该随时进行清洗，请参看故障排除章节中有关判断离子源脏了的现象，*肉眼观察不是精确判断离子源干净与否的依据，离子源看不出污渍或很小污渍只要有现象表明被污染就需要清洗*，只能根据分析的结果作依据。用圆形的木质牙签轻轻地清除离子盒上的电子出入口小孔及拉出极上的离子出口小孔。

清洗步骤

CI 源的清洗和 EI 源类似，除下面给出的步骤外其余的完全和 *HP 5973 MSD* 硬件手册中维护章节的方法一样。

- CI 离子源看起来不脏但化学电离的沉积物却很难除掉，需要彻底清洗。
- 用圆形的木质牙签轻轻地清除离子盒上的电子出入口小孔及拉出极上的离子出口小孔。
- 不要用含卤素化合物溶剂，而用己烷最后淋洗。

注意 **HP 5973 MSD** 光盘资料演示中用一个小的钻头来清洗离子盒和拉出极的小孔，在此不推荐这种方法，最好还是用干净的木质牙签

请参看 MSD 光盘资料演示离子源清洗及其它维修方法。

注意 不要用任何含卤素化合物溶剂清洗离子源

7 维修维护

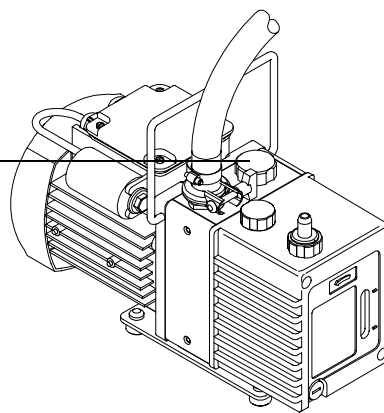
减少氨气对前级泵的损害

每天打开气镇球阀，从泵油中除去氨气，以延长泵油的使用周期

注意

只能在泵处于正常运行温度下才能进行这种操作，如果泵是冷的，空气中水分会引起氨气冷凝在气镇球阀上。

气镇阀控制



- 1 全打开前级泵的气镇球阀（逆时针旋围几圈）。
- 2 泵的响声会增大。
- 3 让阀开上一小时。
当球阀开着的时候仍可继续分析样品。
- 4 关闭气镇球阀。
如果气镇球阀总是开着会损失泵油也会损坏泵。

注意

在通了氨气后，一定要用甲烷气吹扫，使用氨作反应气时，前级泵油每 2-3 个月就需更换，而不是通常规定的 6 个月换一次。

更换甲烷 / 异丁烷气体净化器

所需材料:

甲烷 / 异丁烷气体净化器 (G1999-80410)
1/8 英寸管前面用的密封垫 (5180-4110)
1/8 英寸管后面用的密封垫 (5180-4116)
切管器 (8710-1709)

甲烷 / 异丁烷气体净化器在换过 4 次气瓶后就需要更换。更换的频率取决于气体的纯度和启开及安装气体净化器的仔细操作，气体净化器的上方若有大的漏气，会很快耗尽其氧的还原金属和吸附阱。

- 1 请按照标志上的说明安装和更换甲烷 / 异丁烷气体净化器。

注意

准备好安装气体净化器之前一定不要打开其盖子，并且只在通气时才能打开以防止空气的污染。

警告

甲烷是可燃气体，在打开气体流量之前要熄灭周围所有的火焰。

- 2 拆开旧的气体净化器的连接部件。
- 3 把与净化器连接的管线上的密封垫取下。
用切管器将密封垫连同管子切掉。
- 4 装上新的气体净化器。
- 5 吹扫新的气体净化器。
- 6 盖上旧的气体净化器盖子，准备送去再生。
请参看标志上的说明。

重装 CI 校正用标样

所需材料: 校正用标样 (8500-8130)

- 1 将反应气流量设在 **Gas Off** 状态
- 2 关闭 **MSD**
- 3 从接口拿下 **GC** 柱子
- 4 将 **MSD** 和 **GC** 脱开
- 5 拧松挂住校正标样小瓶的螺丝
- 6 取下校正标样的小瓶

注意

请不要用任何溶剂淋洗小瓶。绝不可以将瓶子的内表面暴露在氯化物溶剂或异丙醇或水中—这将导致灵敏度的损失。

- 7 将新的 **PFDTD(8500-8130)** 装入小瓶，液面至瓶顶部留 **0.5cm**
- 8 重新把小瓶挂上并拧紧螺帽
- 9 将 **MSD** 重新推回与 **GC** 相靠的位置
- 10 重新装上毛细管柱
- 11 **MSD** 抽真空，见 **40** 页
- 12 吹扫校正气阀见 **100** 页

注意

在取下校正标样小瓶之后，必须吹扫校正气阀，否则会导致离子源污染和损坏电子倍增器。

吹扫校正标样气阀

在重新加入 PFDTD 后，必须将小瓶和阀上的空气吹去。

- 1 若真空规控制器开着，请关闭掉。
- 2 打开 **Gas A**。
- 3 打开 **Purge**。
- 4 在 **Diagnostics , Vacuum Control** 窗口的 **Vacuum** 菜单项中选择 **Purge Cal Valve**。
这将会打开 CI 校正标样气阀几分钟，同时分析器的电压会关闭。

注意

在移动校正气标样小瓶之后，必须吹扫校正标样气阀，否则会导致离子源污染和损坏电子倍增器。

7 维修维护
连接真空规控制器

连接真空规控制器

所需材料：
真空规 (HP 59864B)
三极规的连接线 (8120-6573)
在进行 MSD 的 CI 操作方式时必须使用真空规。

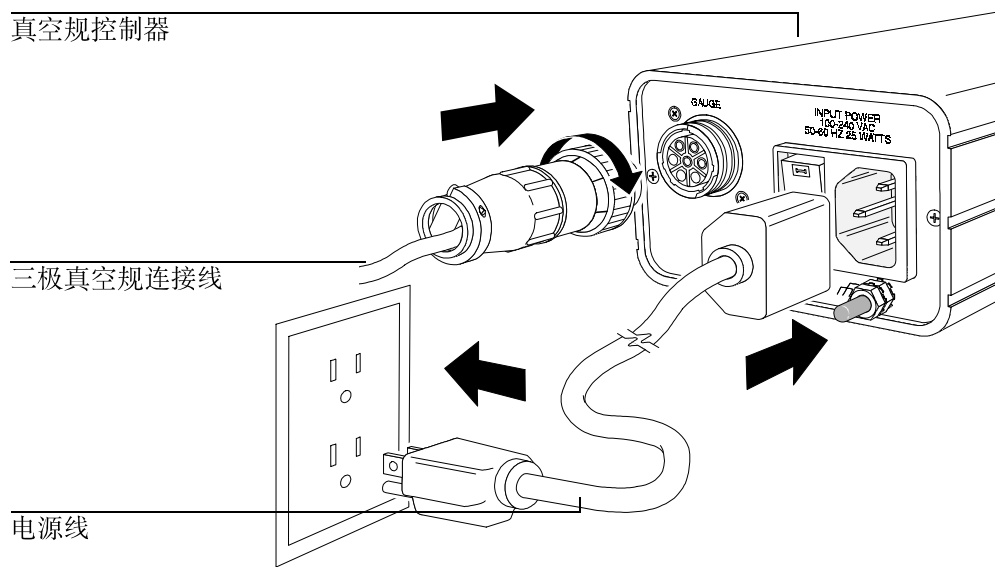
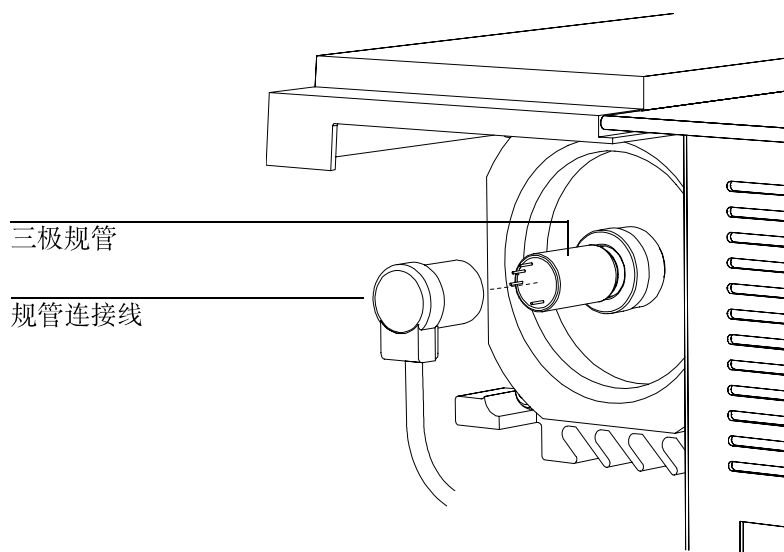
警告 当 **MSD** 处于真空状态时不要去接上或取下真空规的接线，真空规可能会破裂而造成伤害。

警告 当真空规控制器工作时不要拨下和接上真空规的接线，接线上是高压有危险。

注意 在 HP 5973 CI MSD 上不要使用 HP 59864**A**（老型号）的真空规。

- 1 将规管连接线一头接到真空规管上。
- 2 将另一头接到真空规控制器上。
- 3 将电源线一头接到真空规控制器上。
- 4 将电源线另一头接到合适的电源插座上。
- 5 将 **MSD** 抽真空。

7 维修维护
连接真空规控制器



7 维修维护
清洗反应气输入管线

清洗反应气输入管线

所需材料:

清洁、干燥的氮气
热吹风机
切管器 (8710-1709)

若反应气输入管线污染了可以进行清洗。

- 1 将反应气管线从气体净化器和 **MSD** 两端拆下来。
- 2 按标记说明将气体净化器盖上盖。
- 3 将拆下的管线一头接到干净和干燥的氮气瓶上，通入氮气。
- 4 用热吹风机加热管线，从接氮气的一头到开口另一头。
- 5 对需要清洗的任何管子，重复进行上述清洗步骤。
- 6 清洗后将管线与气体净化器和 **MSD** 接上。
按气体净化器的说明进行。

警告

通反应气体时不要加热管线。

注意

不要用液体通入管线，当管线与 **MSD** 连接后不要加热管线。

GC/MS 接口部件, 106

CI 离子源部件, 108

流量控制模块部件, 110

其它部件, 113

零部件

本章列出配备 CI 的 HP 5973 MSD 维修所需的零部件清单，清单是与 CI 附件直接有关的部件，其它的零部件在 HP 5973 MSD 硬件手册的零部件一章中均可以找到。

零部件订货

订购 HP 5973 MSD 零部件，请与当地 HP 公司联系或查询，同时需要提供以下资料：

- 所用的 MSD 型号和系列号码
- CI 流量模块的系列的号码
- 所需部件的 HP 部件号
- 每个部件需要的数量

若找不到所需部件

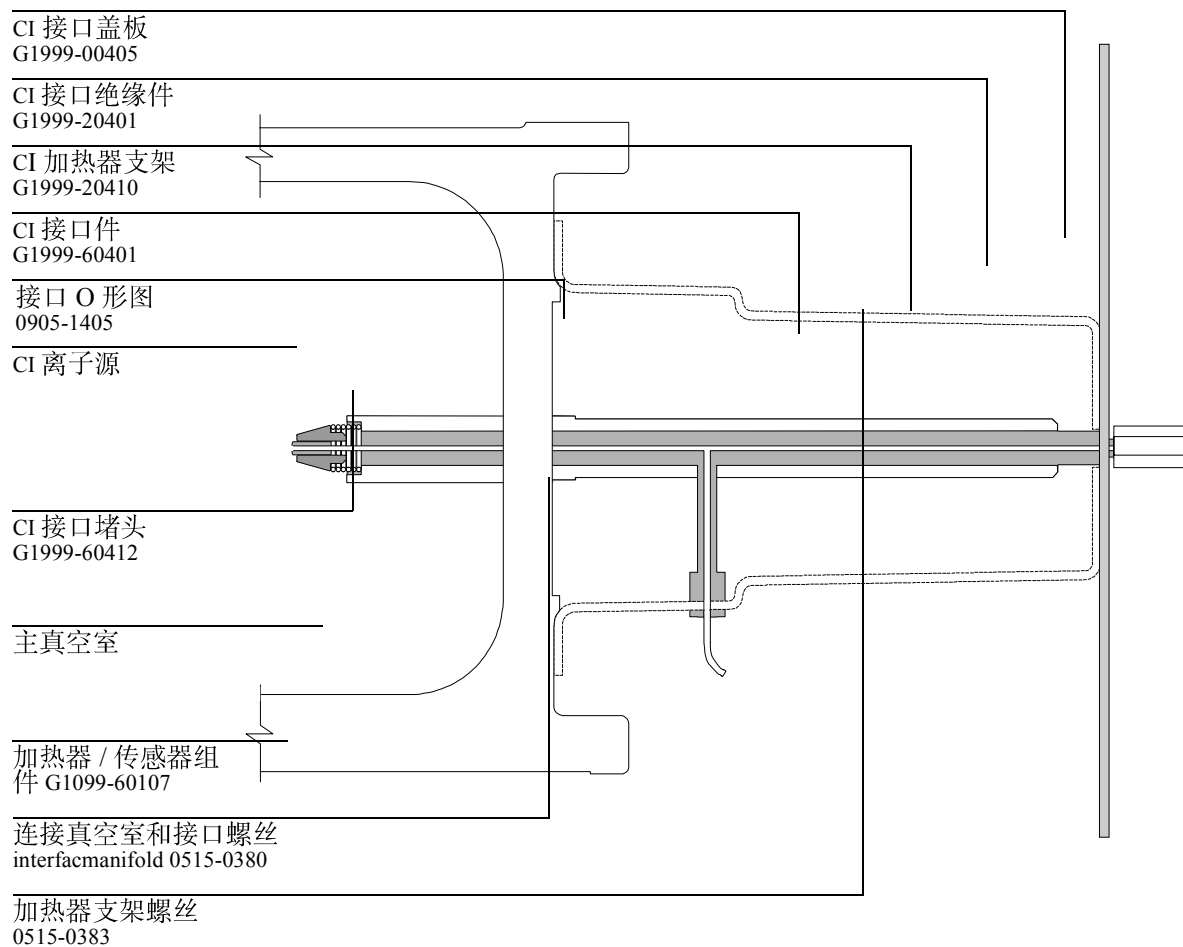
若你所需的部件在部件清单中找不到，请查 HP 分析部供货的目录或在 HP 全球网站上的在线目录，其网址是 <<http://www.dmo.hp.com/cagcat/pub/HOME.htm>> 如果仍找不着请与你的 HP 维修服务代表联系。

8 零部件
GC/MSD 接口部件

GC/MSD 接口部件

说明	部件号
CI/EI GC/MSD 接口部件	G1999-60400
加热器卡箍	G1999-20410
加热器 / 传感器部件	G1099-60107
接口盖子	G1999-00405
接口绝缘件（两块）	G1999-20401
加热器支架螺丝	0515-0383
接口与主真空室连接螺丝	0515-0380
接口焊件	G1999-60401
接口堵头	G1999-60412
盲板 (Vespel)	5181-3308

8 零部件 GC/MSD 接口部件



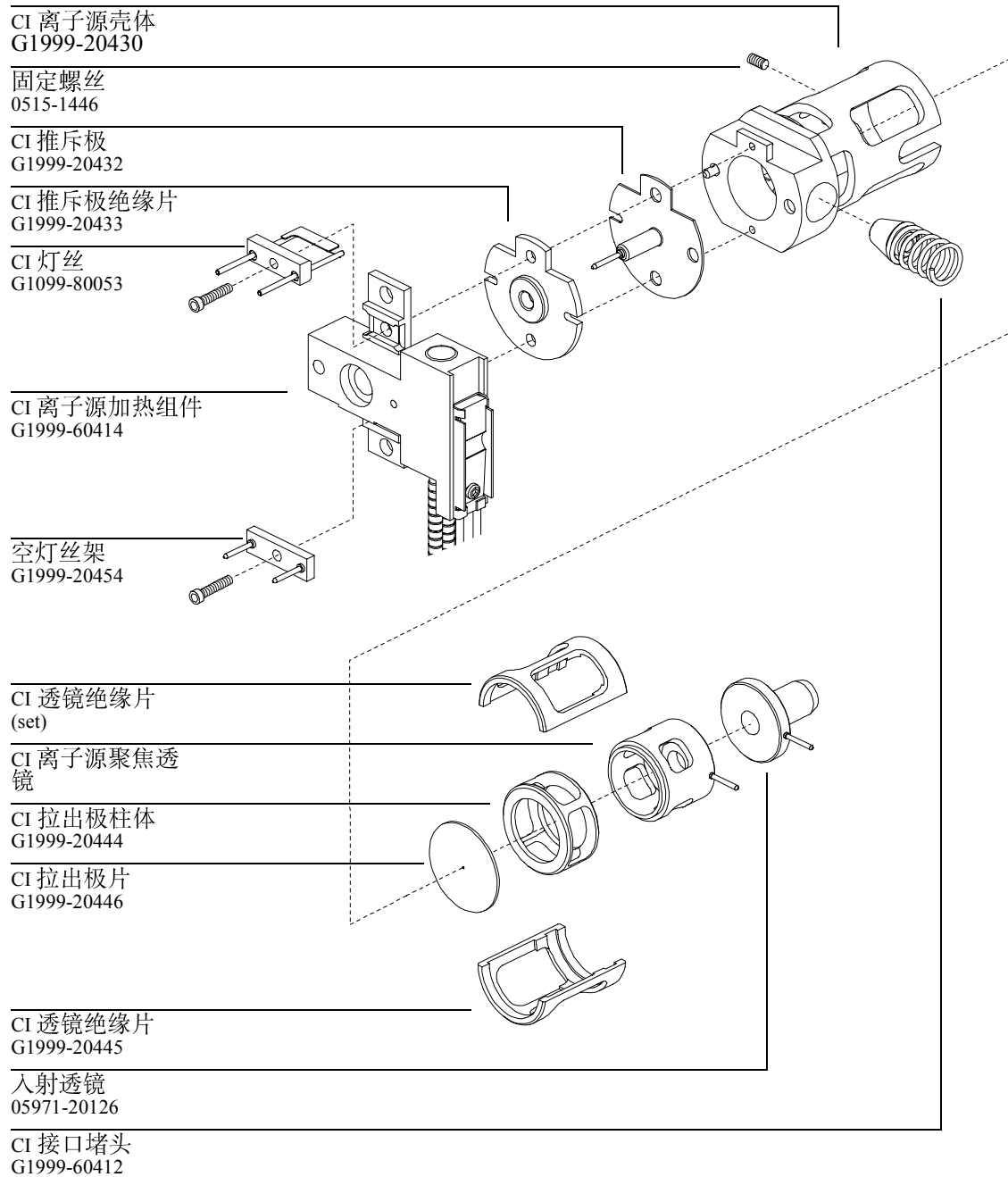
8 零部件
CI 离子源部件

CI 离子源部件

说明	HP 部件号
存放离子源的盒子	G1999-65001
CI 离子源 (tested)	G1999-65402
CI 拉出极柱体	G1999-20444
CI 拉出极片	G1999-20446
CI 灯丝	G1099-80053
CI 加热部件	G1999-20431
CI 接口堵头	G1999-60412
CI 离子聚焦透镜	G1999-20443
CI 透镜绝缘片 (set)	G1999-20445
CI 推斥极板	G1999-20432
CI 推斥极绝缘片	G1999-20433
CI 离子源壳体	G1999-20430
CI 离子源加热组件	G1999-60414
空灯丝架	G1999-60454
入射透镜	05971-20126
安装灯丝的螺丝和灯丝罩	G1999-20021
安装加热器和透镜组的螺丝	G1999-20021
螺丝 M3 X 4L, RTD 安装插头	0515-2903
螺丝 , M2 × 8L 安装离子源	0515-1046

8 零部件

CI 离子源部件

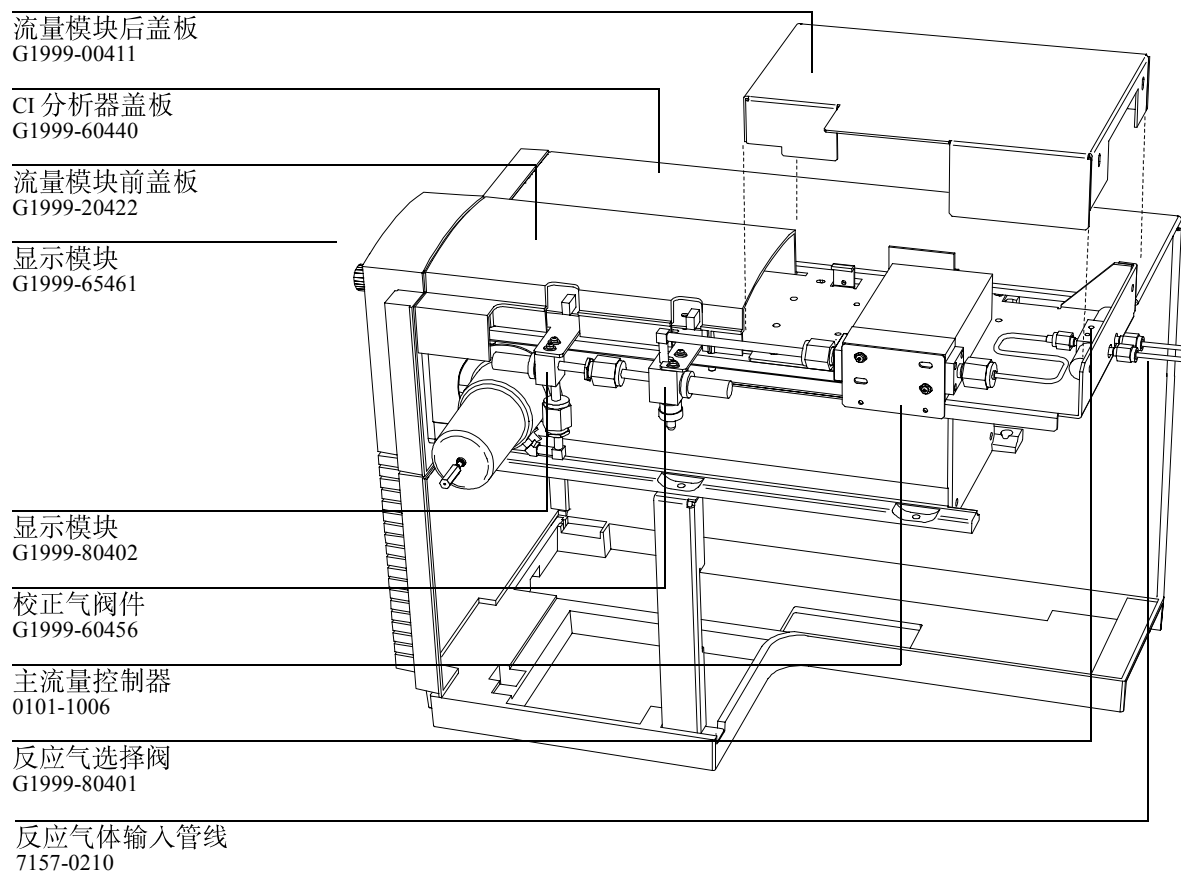


流量控制模块部件

说明	HP 部件号
CI 流量控制组件（整体）	G1999-65450
校正标样气阀组件	G1999-60456
PFDTD 标样	8500-8130
样品瓶	05980-20018
样品小瓶 O- 圈 1/4 英寸	0905-1217
电磁阀及接线	G1999-80405
CI 主电源电源电缆	G1999-60462
显示组件	G1999-65461
流量控制旋钮	0370-3401
流量控制 PCA	G1999-65005
总流量控制器	0101-1006
隔离阀	G1999-80402
总流量控制器电源接线	G1999-60464
反应气选择阀	G1999-80401
VCR 垫片 1/4 英寸一次性	0100-1436
VCR 热片 1/4 英寸一次性	0100-0468
CI 分析器盖板	G1999-60440
流量模块前盖板	G1999-20422
甲烷 / 异丁烷气体净化器	G1999-80410
1/8 英寸反应气输入管线不锈钢	7157-0210
流量模块后盖板	G1999-00411
气体净化器及流量入口装配件	
前密封垫, 用于 1/8 英寸管子, 20 个 / 包	5180-4110
后密封垫, 用于用 1/8 英寸管, 20 个 / 包	5180-4116
螺帽 1/8 英寸管子 20 个 / 包	5080-8751
螺帽带前后用密封垫, 20 套 / 包	5080-8751

8 零部件

流量控制模块部件



密封垫

说明	HP 零件号
Blank, graphite-vespel(石墨 -vespel)	5181-3308
GC/MSD 接口	
0.3-mm id, 85% Vespel 15% graphite, for 0.10-mm id columns	5062-3507
0.4-mm id, 85% Vespel 15% graphite, for 0.20-mm id and 0.25-mm id columns	5062-3508
0.5-mm id, 85% Vespel 15% graphite, for 0.32-mm id columns	5062-3506
0.8-mm id, 85% Vespel 15% graphite, for 0.53-mm id columns	5062-3538
进样口	
0.27-mm id, 90% Vespel 10% graphite, for 0.10-mm id columns	5062-3518
0.37-mm id, 90% Vespel 10% graphite, for 0.20-mm id columns	5062-3516
0.40-mm id, 90% Vespel 10% graphite, for 0.25-mm id columns	5181-3323
0.47-mm id, 90% Vespel 10% graphite, for 0.32-mm id columns	5062-3514
0.74-mm id, 90% Vespel 10% graphite, for 0.53-mm id columns	5062-3512

其它部件

说明	HP 零件号
二苯酮, 100 pg/μl	8500-5440
HED 双极性电源	G1099-80018
棉花棍 (100)	5880-5400
前级泵二次密封底座	G1099-00015
手套, 干净的	
大号	8650-0030
小号	8650-0029
甲烷 / 异丁烷气体净化器	G1999-80410
八氟萘, 1 pg/μl	8500-5441
PFDTD 标准样品	8500-8130
铝粉	8660-0791
反应气管子, 20-ft 1/8" ID 不锈钢, 干净的清洗过的	7157-0210
Wipes, 工业用 300/ 包	9310-4828
气体净化器和流量进口接头	
密封垫, 前用	5180-4110
密封垫, 后用	5180-4116
螺帽, 用于 1/8-inch 管子, 20/ 包	5080-8751
螺帽带前用后用密封垫, 20/ 包	5080-8751
不锈钢管切管器	8710-1709
切管器的刀片	8710-1710

8 零部件
其它部件

8 零部件
其它部件

索引

A

- Adduct ion 加合离子 28
- Alignment, analyzer and CI interface, checking, 准直, 分析器和 CI 接口, 校验, 48
- Ammonia 氨
 - increased maintenance required 增加维护需求, 94
 - maintenance caution 维护的提示, 22
 - PCI spectrum of methyl stearate 硬脂酸甲脂的 PCI 谱, 24
 - purity specification 纯度规格, 10

B

- Background, air and water 本底, 空气和水, 55
 - checking for at startup 启动时的检查, 54
 - effect on NCI sensitivity 对 NCI 灵敏度影响, 32
 - effect on PCI, 对 PCI 的影响, 24
 - troubleshooting 排除故障, 70
- Background, chemical 本底, 化学的,
 - effect on PCI sensitivity 对 PCI 灵敏度的影响, 24
 - minimizing by avoiding unnecessary tuning 通过避免非必要的调谐降至最小, 17
- Ballast, foreline pump 气镇球阀, 前级泵, 96

C

- Calibrant vial, CI, refilling 校正标样的小瓶, CI, 重注入
- Calibration valve, CI 校正气阀, CI, 17
- Cautions, *inside front cover* 警告, 侧前盖板,
- Charge exchange, PCI 电荷交换 PCI, 29
- Chemical background 化学本底
 - effect on NCI 对 NCI 的影响, 30
- Chemical ionization 化学电离,
 - hardware overview 硬件概述 12
 - methane reagent gas 甲烷反应气, 22
 - molecular ion 分子离子, 22
 - overview 概述, 22
 - references 参考文献, 23
 - water contamination 水的污染, 22

- ChemStation 化学工作站
 - using to pump down the MSD 用于 MSD 抽真空, 40
 - using to set up methane reagent gas flow 用于设定甲烷反应气流量, 54
 - using to vent the MSD, 用于 MSD 放大气 38
 - CI autotune CI 自动调谐, 56
 - Methane PCI only 只是甲烷反应气的, 57
 - CI calibrant vial CI 校正标样气的小瓶
 - refilling, 重新注入 98
 - CI calibration valve CI 校正气阀, 17
 - purging 吹扫, 99
 - CI filament, CI 灯丝 14
 - CI interface CI 接口
 - heater clamp 加热器, 20
 - installing a GC column 安装气相色谱柱, 42
 - tip seal 堵头, 14
 - CI interface tip seal CI 接口堵头
 - installing 安装, 48
 - CI ion source CI 离子源
 - cleaning, 清洗 95
 - installing 安装, 46
 - CI operation CI 操作, 35, 49
 - CI autotune CI 自动调谐, 56
 - general guidelines 一般准则, 37, 51
 - installing the CI interface tip seal 安装 CI 接口堵头, 48
 - installing the CI ion source 安装 CI 离子源, 46
 - NCI autotune NCI 自动调谐, 58
 - PCI autotune PCI 自动调谐, 57
 - setting up methane gas flow 设定甲烷反应气流量, 54
 - setting up the software for 设置所用软件, 52
 - start up in methane PCI first 首先从甲烷的 PCI 开始, 51
 - typical pressure readings 代表性的压力读数, 63
 - using other reagent gases 使用其它反应气, 64
 - using the reagent gas flow control module 使用反应气流量控制, 61
 - CI reagent gas flow control module CI 反应气流量控制模块
 - see Reagent gas flow control module 见反应气体流量控制模块
 - CI repeller CI 排斥极, 14
-

索引

CI spectra CI 谱

classical 经典的, 12

endosulfan methane NCI endosulfan 硫丹甲烷 NCI, 31

methyl stearate methane and ammonia PCI 硬脂酸甲酯的甲烷和氨 PCI, 25

Control panel, reagent gas flow control module 控制面板, 反应气流量控制模块, 16

Covers 盖板

reinstalling 重新装上, 39

removing 取下, 39

D

Detection limits 检测限

high in PCI PCI 中高的, 24

lower in NCI NCI 中较低的, 30

Dummy filament 空灯丝架, 14

E

EI overview EI 概述, 22

EI/CI GC/MSD interface. *See* CI interface EI/CI GC/MSD 接口 见 CI 接口

EI/CI GC/MSD interface. *See* CI interface EI/CI GC/MSD 接口, 见 CI 接口

Endosulfan, EI and NCI spectra Endosulfan 硫丹 EI 和 NCI 谱图, 30

F

Flow control display, reagent gas flow control module 流量控制显示, 反应气流量控制模块, 17

Flow control module 流量控制模块, 16

schematic 图示, 18

state diagram 状态框图, 19, 61

Foreline pump 前级泵

ammonia use requires frequent oil changes 使用氨需要经常换油, 96

ballasting 气镇球阀, 96

minimizing damage from ammonia 使受氨气的损害最小, 96

G

Gases, reagent. *See* Reagent gas 气体, 试剂, 见反应气

Gauge controller 真空规控制器

abnormal or blank display 非正常或不显示, 62

connecting 连接, 100

connecting to the triode gauge tube 与三极真空规管连接, 100

indicated vs. actual pressure 显示的与实际的压力, 62

monitoring pressure with 用以监测压力, 62

pressure range 压力范围, 62

Gauge tube. *See* Triode gauge tube 真空规管, 见三极真空规

GC column, installing in the CI interface GC 柱, 安装在 CI 接口中, 42

GC/MSD interface, CI GC/MS 接口, CI, 20

tip seal 堵头, 20

GC/MSD interface. *See* CI interface GC/MS 接口, 见 CI 接口

H

Hardware Reference 硬件介绍, 11

Hardware reference 硬件介绍, 11

Heater clamp, CI interface 加热器卡箍, CI 接口, 20

High pressure electron-capture mass spectrometry. *See* Negative CI 高压电子俘获质谱法. 见负 CI

HPECMS. *See* Negative CI HPECMS, 见负 CI

Hydride abstraction 失去氢负离子, 28

Hydrogen carrier gas 氢载气

danger of ignition by triode gauge tube 三极真空规管爆裂危险, 62

hazards during pumpdown 抽真空期间易爆, 40

warning for venting 放大气警告, 38

I

Interface. *See* CI interface 接口, 见 CI 接口

Ion source, CI. *See* CI ion source 离子源, 见 CI 离子源

Isobutane, purity specification 异丁烷, 纯度规格, 10

Isolation valve 隔离阀, 17

索引

M

Maintenance 维修, 维护, 93

CI ion source cleaning CI 离子源的清洗, 95

cleaning reagent gas supply tubing 反应气体输入管线的清洗, 102

connecting the vacuum gauge controller 连接真空规控制器, 100

foreline pump 前级泵, 96

increased need for ion source cleaning 增加清洗离子源需求, 94

methane/isobutane gas purifier 甲烷 / 异丁烷气体净化器, 97

purging the CI calibration valve after refilling the PFDTD vial 在重新将 PFDTD 注入校正气标样小瓶中后进行吹扫, 99

refilling the CI calibrant vial 重新装好校正气标样的小瓶, 98

Methane 甲烷

PCI methyl stearate spectrum PCI 硬脂酸甲脂谱图, 24

setting up gas flow 设定气体流量, 54

Methane, purity specification 甲烷气纯度规格, 10

Methane/isobutane gas purifier 甲烷 / 异丁烷气体净化器, 12

replacing 更换, 重装, 97

Methyl stearate, spectra for methane and ammonia PCI 硬脂酸甲脂, 甲烷和氨的 PCI 谱, 24

Monitoring vacuum manifold pressure 监测真空室压力, 62

MSD Reference Collection CD-ROM MSD 说明书 CD-ROM

CI ion source cleaning CI 离子源清洗, 95

N

NCI. *See* Negative CI NCI, 见负 CI

Negative CI 负 CI

analyzer voltage polarities reversed 分析器电压反相, 30

autotune 自动调谐, 58

buffer gas 缓冲气, 30

dissociative electron capture 解离电子俘获, 33

effect of contamination 污染的影响, 32

electron capture 电子俘获, 32

ion pair formation 离子对形成, 33

ion-molecule reactions 离子 - 分子反应, 33

sensitivity 灵敏度, 32

theory 原理, 30

thermal electrons 热电子, 30

Noise declaration, *inside front cover* 噪声声明, 内部前盖板

P

Part numbers, *inside front cover* 部件号, 内部前盖板

See also Parts 参看部件

Parts, 零部件, 备件 103

CI interface CI 接口, 106

CI ion source CI 离子源, 108

ferrules 密封垫, 112

flow control module 流量控制模块, 110

GC/MSD interface GC/MSD 接口, 106

miscellaneous 其它, 113

reagent gas flow control module 反应气流量控制模块, 110

to order 订货, 104

PCI. *See* Positive CI PCI, 见正 CI

PFDTD, PFDTD 8

avoiding persistent background of 避免持久的本底, 17

Positive CI 正 CI

addition 附加, 28

charge exchange 电荷交换, 29

hydride abstraction 失去氢负离子, 28

reagent ion background 反应气体的本底, 24

theory 原理, 24

Pressure 压力

CI ion source CI 离子源, 14, 24

indicated vs. absolute 指示值与绝对值, 62

Ion source, for C I 离子源, 对 CI, 12

monitoring vacuum manifold 监测真空室, 62

Proton affinity 质子亲合能

importance in PCI 于 PCI 中重要性, 26

organic compound table 有机化合物列表, 27

reagent gas table 反应气体列表, 27

Proton transfer 质子转移, 26

Pumpdown 抽真空

hydrogen carrier gas warning 氢作载气的警告, 40

procedure 方法, 步骤, 40

索引

Pumpout slots, in CI ion source 抽气隙, 在 CI 离子源中, 14

R

Reagent gas 反应气体

- ammonia, using 氨气, 使用, 65
- carbon dioxide, using for NCI buffer gas 二氧化碳, 用作 NCI 缓冲气, 66
- CI theory overview 原理概述, 22
- cleaning supply tubing 清洗输入管线, 102
- delay in turning on 调谐中延时, 18
- isobutane, using 异丁烷使用, 65
- no negative ions 没有负离子, 30
- plumb methane to Gas A 连至 Gas 甲烷气体管道, 16
- plumbing into the CI interface 连接到 CI 接口管道, 20
- purity specifications 纯度规格, 10
- specifications 规格 标准 性能指标, 10
- using other reagent gases 使用其它反应气体, 64

Reagent gas flow control module 反应气体流量控制模块, 16

- Gas A, always methane Gas A 永远是甲烷气体, 16
- Gas Off 关闭气流, 16
- isolation valve 隔离阀, 17
- mass flow controller 总流量控制, 16
- operating 操作, 运行, 61
- schematic 图示, 18
- state diagram 状态图, 19, 61
- VCR fittings VCR 装置, 16

Reagent gas, regulators 反应气体, 调节阀, 10

Repeller, CI 排斥电极, CI, 14

S

Sensitivity 灵敏度

- PCI affected by reagent ion background 反应气离子本底对 PCI 的影响, 24
- specifications 性能指标, 9
- verifying NCI performance 检验 NCI 性能, 60
- verifying PCI performance 检验 PCI 性能, 59

Sequencing, not appropriate for CI methods using different reagent gases or gas flows 序列程序, 不适用于使用不同反应气体或不同流量的方法, 50

Shutdown. *See* Venting 关机, 见放气

Specifications 规格

- reagent gas purity 反应气纯度, 10
- sensitivity 灵敏度, 9

Startup 启动

- See also* Pumpdown 见抽真空
- methane pre-tune showing acceptable levels of air and water 显示可接受的空气和水气水平的甲烷预调谐, 55
- setting up methane flow 设置甲烷气体流量, 54
- setting up the software for CI operation 设置 CI 操作软件, 52
- too much air and water 过多的水气和空气, 55

State diagram, reagent gas flow control module 状态框图, 反应气体流量控制模块, 19, 61

Switching 切换

- from CI to EI operating mode 从 CI 切换到 EI 方式, 44
- from EI to CI operating mode 从 EI 切换到 CI 方式, 45

Symptoms of malfunctions 不正常有问题现象

- can not complete autotune 不能完成自动调谐, 90
- excessive noise or low signal-to-noise ratio 过高的噪声或信噪比低, 84
- high electron multiplier voltage 高的电子倍增器电压, 89
- high pressure with reagent gas flow 反应气体流量高, 76
- large peak at m/z 19 出现 m/z 19 强峰, 85
- no or low PFDTD signal, but reagent ions are normal 无 PFDTD 信号或很弱, 但反应气离子正常, 83
- no or low reagent gas signal 无反应气信号或很弱, 81
- no peaks 没有峰, 79
- peak at m/z 32 出 m/z 32 峰, 86
- peak widths are unstable 峰宽不稳定, 91
- poor vacuum without reagent gas flow 无反应气体流量, 真空很差, 75
- pressure does not change when reagent gas flow is changed 反应气体流量改变, 而压力不变, 77
- pressure-related symptoms, overview 与压力相关的现象, 74
- reagent gas ion ratio is difficult to adjust or unstable 反应气离子比例难调或不稳定, 88
- signal-related symptoms, overview 与调谐有关的现

索引

象, 概述, 78
tuning-related symptoms overview 与调谐有关的现象, 概述, 87

T

Thermal electrons, in NCI 热电子在 NCI 中, 30
Triode gauge tube 三极真空规管
 connecting a gauge controller to 连接到真空规控制器, 100
 ignition of hydrogen by 氢气燃爆, 62
 implosion hazard 爆炸燃烧, 62
 monitoring high vacuum pressure 监测高真空压力, 62
 turning on 打开, 62
Troubleshooting 故障排除, 67
 See also Symptoms of malfunctions 参见故障现象, 漏气, 确定存漏气
 air leaks, determining presence of leak 漏气, 确定存漏气, 70
 air leaks, finding location of leak 漏气, 找出漏气部位, 72
 common CI-specific problems 常见CI一固有的问题, 68
 tips and tricks 方法提示和解决技巧, 69
Turn on 打开, 启动
 See Pumpdown 参见抽真空

V

Vacuum gauge controller 真空规控制器
 connecting 连接, 100
 monitoring pressure with 监测压力用, 62
Vacuum manifold pressure 真空室 压力
 monitoring 监测, 62
Valve 阀
 CI calibration CI 校正气阀, 17
 gas select valves 气体选择阀, 16
 isolation 隔离阀, 17
VCR fittings VCR 装置, 16
 introducing leaks by loosening 松动使引起漏气, 72
Vent cycle. *See* Venting 放气周期, 见放气
Vent program. *See* Venting 放气程序, 见放气
Venting 放大气, 38
Vial, Calibrant 小瓶, 校正气
 caution against solvent use 溶剂使用警告, 98
 caution to purge calibration valve after refilling 溶剂

使用警告, 98

W

Warnings, *inside front cover* 警告, 内部前盖板
Water 水
 contamination of CI systems by 污染 系统, 22
 detecting in CI 在 CI 中测定 I, 55, 85

安全知识 – 续

电器安全

警告

在连接 MSD 电缆时要确认它是否符合您的国家或地区的要求，要使所用电缆易于处理的位置以便在维修时容易从电源上取下。

警告

即使 MSD 的开关是关上的，仪器内部仍带电，也是不安全的，在拿去任何仪器上的盖板之前必须把电源关掉把插头拔下，除非有特殊规定或本手册有说明。

警告

电源电压过大的波动会造成电击的灾祸并损坏仪器。要确保电源电压不要超过规定电压的 5% 也不要低于它的 10%。本仪器要装在 IEC664 规定的 Category II 环境中。

有关热的安全

警告

MSD 中的许多部件具有烫伤人的可能，所以在拿去任何仪器盖板时确保 MSD 是关上的，而且各个部件是凉的，除非有特殊规定或本手册有说明。

化学品的安全

警告

泵的前级管道，放气管和分流排气管可能有少量您分析过的化学品以及载气和反应气，它们可能是有毒的物质，把它们在实验室外或通风橱处理，确保符合当地环境保护的要求。

氢气特别容易着火，如果把氢气漏在色谱柱箱或 MSD 中会引起爆轰，在 MSD 中使用氢气之前一定要学习氢气安全规则 (HP 部件号 5955-5398)

CI 的反应气易于着火或 / 和有毒，当使用它们时要注意安全。

G1999-97001
G1999-97001

手册部件号
G1999-97001

惠普公司版权所有 © 1998

1998年10月 中国印刷