

Vocus 离子-分子反应腔中产物离子内能及碎片比探究

Felipe Lopez-Hilfiker, Liang Zhu, Manuel Hutterli, Carsten Stoermer, Luca Cappellin

TOFWERK, Thun, Switzerland

质子转移反应质谱仪 (PTR-MS) 灵敏度的提高主要来自于: (1) 质量分析仪的升级换代; (2) 对连接离子分子反应腔 (以下简称“反应腔”) 与质量分析仪的离子传输模块的改进。直到最近才将关注点转移到对十年来裹足不前的 PTR 反应腔的设计上来。

传统的质子转移反应腔 (PTR IMRs) , 也被称为漂移管反应室 (drift-tube IMRs) , 是由一系列环形电极堆叠组成, 这些环形电极通过相互之间的串联电阻产生稳定的线性电场。配以精确控制的反应腔气压和温度, 该轴向电场决定了离子分子的碰撞能量、试剂反应离子分布和反应时间。基于第一性原理可计算出反应腔内部的碰撞情形, 同时也可预测产物离子的能量和碎片率。但由于离子轨迹扩散和离子散射,

超过 90%的产物离子在反应腔中损失掉了, 严重限制了仪器灵敏度。

TOFWERK 开发的 Vocus 离子分子反应腔¹解决了类似离子损失的问题。叠加在线性漂移场上的震荡射频 (RF) 电场用以提高离子在反应腔中的传输效率, 进而提高 PTR-MS 的灵敏度。在任何使用 RF 的离子引导装置中, 离子经历的瞬时电场与离子自身质量和其位置到 RF 电极的距离有关。与传统漂移管相比, 该射频电场增加了离子碰撞复杂性, 难以直接计算净碰撞条件。在设计和使用不当的情况下, 会导致潜在的分析误差和较高碎片率。在此, 本文简要回顾 Vocus 反应腔的设计, 讨论反应腔中的电场情况, 并与传统漂移管对比了在标准操作条件下离子的碰撞能量和碎片分布。

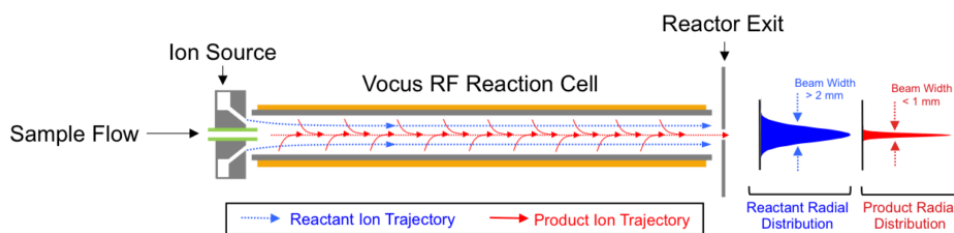


图 1. Vocus 离子分子反应腔示意图，展示了试剂离子 (H_3O^+) 和产物离子 ($m/Q > 50 Th$) 的轨迹。外层是射频四级杆 (橙色)，内层嵌套的是含抗阻涂层的玻璃反应腔 (灰色)。低质荷比的试剂离子 (H_3O^+ , $19 Th$, 蓝色) 的聚焦程度不如在 RF 电场下迅速聚焦在中心轴的高质荷比的产物离子 (红色)。

Vocus 反应腔：漂移电场轴向叠加 RF 聚焦电场

TOFWERK Vocus 离子分子反应腔 (图 1)，由封装在四级杆离子引导装置 (橙色) 内部的抗阻玻璃管反应腔 (灰色) 构成。在反应腔前端，水蒸汽穿过低气压等离子体产生大量 H_3O^+ 试剂离子。这些离子经淬火区进入反应腔，确保试剂离子的超高纯度²。采集的气体样品通过位于反应腔中心轴的毛细管进入反应腔。在穿过反应腔的约 $100 \mu s$ 的反应时间内，质子从 H_3O^+ 试剂离子转移到中性待分析分子上，形成产物离子。在玻璃管上加载轴向直流电场以控制反应时间和碰撞条件。相互叠加的 RF 电场和轴向直流场将产物离子聚焦为一个狭窄的离子束，使其更有效的穿过反应腔末端出口。

Vocus 反应腔中产物离子快速聚焦，有限激发

离子在 RF 场所受的电场强度与其到反应腔中心轴的相对距离有关。距中心轴的距离越大，离子从 RF 场获得的能量越大。该能量对未聚焦的离子可能导致其碎片化，或导致离子分子化学变得更为复杂。如图 2 所示，Vocus 反应腔所使用的四级杆电场迅速将产物离子聚焦到净 RF 场强为 $0V$ 的轴心区域。

图 2 展示了 Vocus 反应器在 $2 mbar$ 工作状态下，质荷比为 $100 Th$ 的产物离子沿着轴半径的剖面分布。同时利用 SIMION 模式模拟了产物离子对应的轴向和径向动能。轴向能量 (红色) 与加载在反应腔两端的直流电场有关，与径向位置的关系不大。径向能量 (黑色) 由 RF 场所控制，在中心轴位置的时候约为 0 ，偏离中心的时候迅速增大。RF 场的聚焦使得产物离子呈现相对紧密的空间分布 (蓝色)，并推动大部分离子趋近中心轴，因此离子产物从 RF 场所获的能量是有限的。与传统 PTR 漂移管反应腔相比，Vocus 反应腔中产物离子的碰撞条件基本不变。

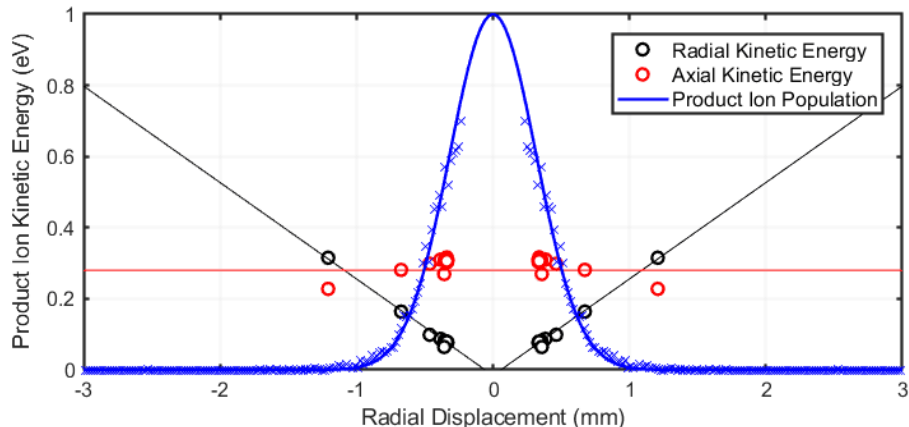


图 2. 蓝色：Vocus 反应腔在 2 mbar 时，质荷比为 100 Th 的产物离子的径向分布；SIMION 模拟了离子的径向（黑色）和轴向（红色）动能。径向能量由 RF 场所控制，在中心轴的时候为 0，随半径的增加而增大。轴向动能由加载在反应腔两端的直流电场控制，与所在径向位置关系不大。在 RF 场的作用下，产物离子迅速向中心位置聚焦，因此对离子的净加热非常有限，离子总体动能与仅具有单一直流场的情形相似。

在不增加碎片率的情况下，RF 聚焦大幅提高了灵敏度

α -蒎烯($C_{10}H_{16}$)常被用来表征传统 PTR-MS³ 的 IMR 内碎片程度，其主要的碎片离子是 $C_6H_9^+$ 。该碎片和蒎烯质子化分子离子 $C_{10}H_{16}H^+$ 的相对强度很大程度上取决于反应腔的净碰撞条件。测量这些离子强度能够用于表征 Vocus 反应腔内的净加热过程，并用于与其他传统 PTR-MS 系统相比较。

图 3 展示了 Vocus 反应腔分别在标准工作压力（2 mbar）和较高压强（4 mbar）的

状态下，RF 电压（固定频率）对蒎烯碎片分支比和灵敏度的影响。左上图是 2 mbar 时蒎烯及其碎片的分支比，并与文献中漂移管结果进行了比较³（图中 RF 电压为 0V 的实心点）。与图 2 模拟结果一致，在 2 mbar 压强下，RF 电场迅速将离子聚焦到中心轴。因径向加热作用在靠近轴心位置可以忽略不计，离子有效温度不随 RF 电压的变化而改变。即使加载较高 RF 电压时，离子的分支比仍然与文献中的漂移管数值接近。与此同时，RF 的增加提高了离子在反应腔中的聚焦和传输效率，从而相对于仅具有轴向漂移场的 PTR-MS，Vocus 的灵敏度提升了超过一个数量级。

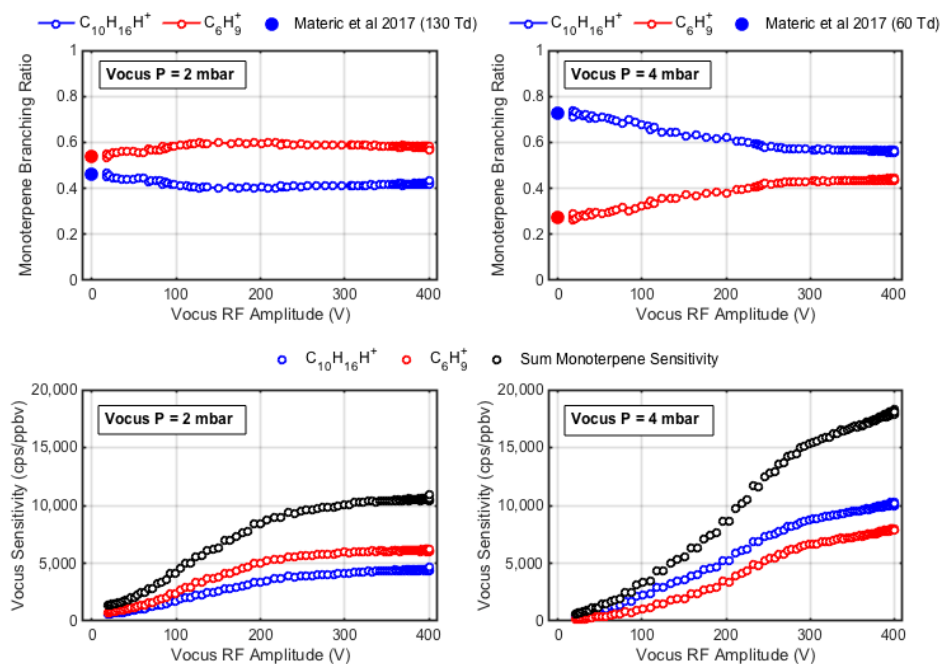


图 3. Vocus 反应腔中 RF 电压在标准工作压强（左侧）和较高压强（右侧）下对观测到的碎片率（上图）和灵敏度（下图）的影响。上图中实心点是在文献报道的传统漂移管的碎片分支比数据。在低压运行条件下，RF 电场有效的聚焦产物离子束，径向加热效果可忽略不计。即使在较高的 RF 条件下，产物离子依然通过了所谓的“漂移管极限”。在较高压下，因为离子-分子碰撞能量较低，总体的碎片率也较低。RF 场将产物离子聚焦到中心轴的效率较低，也意味着随着 RF 电压的升高，碎片率稍有提高。随着 RF 电场的加载，在两种压强条件下，仪器的绝对灵敏度都提高了超过一个数量级，大幅提升了检测质量和速度。

图 3 右侧两图显示了 Vocus 反应腔在 4 mbar 时的实验数据。因离子-中性分子的碰撞变得更加频繁，灵敏度总体上随着气压的升高而有所增加。碰撞过程也更‘软’，与 2 mbar 数据相比，碎片率相对较低。在没有加载 RF 的状态下，谱图基峰是蒎烯分子离子，与发表数据一致。RF 场在此压强下的聚焦作用并不明显，同时相比于 2 mabr 的情形，产物离子总体上偏离中心轴位置稍远。因为产物离子更多位于径向加热作用较显著的区域，RF 电压的提高增加了观测到的碎片率（虽然分子离子在高 RF 条件下仍然主导）。与 2 mbar 的

实验结果相似，加载 RF 场也显著地提高了灵敏度。

结论

Vocus 离子分子反应腔创造性地运用 RF 聚焦电场解决了传统 PTR-MS 漂移管中由于扩散导致离子损失的问题。该离子聚焦设计使得仪器的灵敏度提高超过 10 倍。在通常工作压强下（2 mbar），产物离子迅速的沿着 Vocus 反应腔中心轴聚焦，因此产物离子几乎没有受到由 RF 电场带来的额外加热作用。在此压强下，Vocus 反应腔中

产物离子的内能和碎片比几乎与传统漂移
反应腔的完全一致。

参考文献

1. Krechmer, J.; Lopez-Hilfiker, F.; et al., Evaluation of a new Vocus reagent-ion source and focusing ion-molecule reactor for use in proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 2018. 90 (20), 12011. [10.1021/acs.analchem.8b02641](https://doi.org/10.1021/acs.analchem.8b02641)
2. High purity H₃O⁺ reactant ions enable simple interpretation of Vocus PTR-TOF data., White Paper, TOFWERK, 2019, <https://www.tofwerk.com/vocus-high-purity-reactant-ions/>
3. Materić D; et al., Monoterpene separation by coupling proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometry with fastGC. *Anal. Bioanal. Chem.*, 2015, 407 (25), 7757. [10.1007/s00216-015-8942-5](https://doi.org/10.1007/s00216-015-8942-5)

联系我们

ptr@tofwerk.com
©2019 TOFWERK