

何为质子转移反应质谱法？

质子转移反应质谱是实时监测痕量挥发性有机物的一把利器。

质子转移反应质谱的优点

- 在线实时监测成千上百种挥发性有机物
- 检测限可低至万亿分之一 (1×10^{-15} V/V)
- 无需样品预处理，气态样品直接进样
- 可直接测定大多数挥发性有机物的绝对浓度，无需标定
- 得益于其软电离属性，分子裂解度较低，谱图易于识别
- 搭配顶空进样可分析液体或固体中所含挥发性有机物

质子转移反应质谱的原理

含有目标物的待检测气体（比如室外空气）直接进入质子转移反应质谱仪进行分析，免去复杂又耗时的样品预处理。

离子源负责产生高密度高纯度的 H_3O^+ 离子，随后这些母体离子进入到离子-分子漂移管中与待测物发生碰撞，将质子转移给待测分子使其离子化。



质子化的挥发性有机物离子通过漂移管末端的小孔进入到质谱仪中进行检测，根据检测器产生的数据（质谱图），对所测样品中的目标物进行定性定量分析。

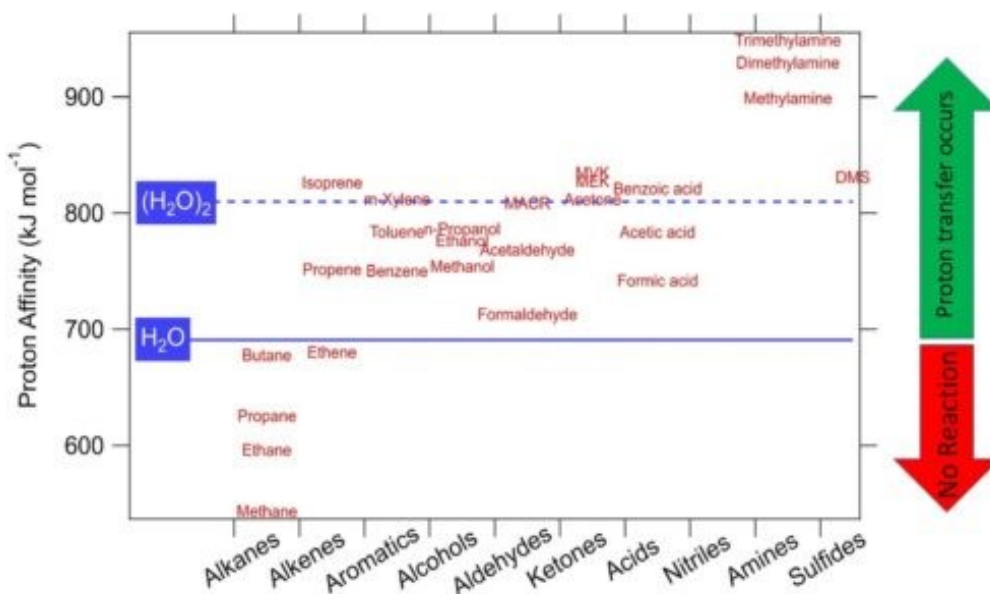


图 1. 常见挥发性有机物的质子亲和势，很大一部分都大于水的质子亲和势，符合被 H_3O^+ 电离的条件，也意味着在质子转移反应质谱仪中会有较高响应。

具体哪些物质可以被质子转移反应质谱法检测到？

为确保电离所需的质子转移反应发生，待测挥发性有机物的质子亲合势需要比水高。如图 1 所示，大多数的挥发性有机物都满足这个条件，也意味着可以被检测到。另一方面，空气中主要成分（如氧气、氮气、二氧化碳等）的质子亲合势都比水低，不会被电离，对目标物检测不会产生影响。

除了 H_3O^+ 外，质子转移反应质谱仪也可以利用其他种类的母体离子。较常见的是 NO^+ 和 O_2^+ 离子，其他母体离子在文献中也有报道。多种类的母体离子扩展了仪器的检测范围，一些质子亲和势小于水的物质也可被检测到。有趣的是，有些待测分子与不同的母体离子反应时会得到不一样的产物离子，相对地提高了对目标物的定性能力。快速切换母体离子已被用在分辨同分异构体分子等案例中。

转移反应质谱仪的主要部件

进样装置：进样管负责将中性气态待测物引入到分子-离子漂移管中。进样管设计搭建中需考虑气体流速、目标分子物化性质等因素。比如，如果待测分子有较大的“黏性”，还需要考虑对进样装置进行整体加热。如果待测分子在加热环境下容易裂解，那就不宜加热，保持在室温即可。

离子源：负责产生高密度高纯度的 H_3O^+ 离子。常用设计是利用空心阴极对潮湿空气进行放电，产生 H_3O^+ 离子。放电过程中同期形成的 H_2O^+ 、 OH^+ 、 O^+ 等杂质离子通过跟水蒸气的进一步反应，所产生的最终产物也是 H_3O^+ 离子。上述反应也保证了母体离子的高纯度，一般达到 99.5% 以上。随后电场将 H_3O^+ 离子引入到漂移管中与待测挥发性有机物进行后续反应。

质子转移反应区（漂移管）：通过调控漂移管中的压强、温度和电场，确保母体试剂离子可以稳定地与中性待测分子进行离

子化反应。漂移管中条件的稳定性、可调性是实现实时测定挥发性有机物绝对浓度的关键所在。漂移管的压强一般在 2 个毫巴左右，反应区中均匀电场驱动的 H_3O^+ 离子和质子化的目标分子离子经过漂移管末端进入到质量检测器当中。E/N 比值是一个重要的衡量漂移管工作条件的参考量，E 是所加在漂移管上的电场强度，N 则是载气的数密度。一般文献中报道的 E/N 比值是在 80 到 150Td 这个区间内，传统设计只是在漂移管轴向上加载均匀分布的直流电场。TOFWERK 的创新之处——漂移管上同时叠加了射频电场，使得离子可以更加高效地通过漂移管，也就相应地大幅提高了目标分子在仪器中的响应值。

离子透镜聚焦接口：位于漂移管和质量分析器之间。优势一：配置多级真空泵实现差分真空，压强从 2 毫巴降至质量检测器适宜范围（ $1\text{e}-6$ 毫巴）。优势二：利用离子透镜的聚焦作用提高离子传输率。离子透镜装置一般包含静态路径修正部件、聚焦部件和射频电压组件，比如离子导向四级管。简单来说，离子能更有效地通过透镜聚焦接口进入质量检测仪，仪器的灵敏度也会相应提升。

质量分析器：用于记录各种离子的质荷比和丰度。前者用来定性鉴别待测物，后者经过分析得到其绝对浓度。早期的质子转移反应质谱仪搭配的是四级管分析器，通过调控电压和射频频率，允许选定质荷比的离子通过并到达检测器。用户可以实时监控几种特定质荷比的离子，也可以从低到高逐次扫描整个质量范围，得到完整的质谱图。四级管检测仪的质量分辨率较低，不能鉴别出标称质量相同但元素组成不同的离子。离子阱分析器的连用在文献中也有报道，但没有后续商用产品。

近年来飞行时间质量分析器已被广泛采用。TOF 的工作原理是各种质荷比的离子在电场加速后，以不同的速率飞过无场管道，通过记录到达检测器的飞行时间测定离子的质荷比。TOF 分析器测量一张全质谱

图的时间以微秒计，在效率上远远超过四级管质量分析器。同时，TOF 分析器质量分辨能力较高，可以鉴别出标称质量相同但元素组成不同的离子。TOFWERK Vocus 质子转移反应质谱大幅提升了高质荷比离子的鉴别能力，是目前最高质量分辨率（15000）的商用产品。

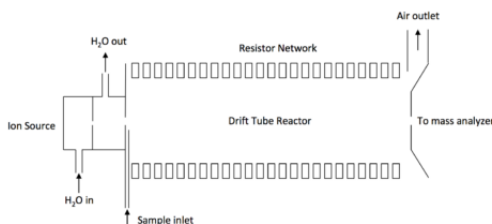


图2. 传统质子转移反应质谱示意图，包含离子源、样品进样管和离子-分子漂移管。图中的漂移管是由多个不锈钢环电极组成。

质子转移反应质谱的发展史

质子转移反应质谱起源于上世纪 60 年代 Ferguson 和其合作者开发的流动余辉技术，当时主要用来研究离子-分子反应。通过对气体放电，产生相应的离子，放电余辉一直延续到与离子源相连的反应区，那里以载气为主并混有一定浓度的中性目标分子，离子和中性分子通过相互碰撞从而产生进一步反应。

第一代基于流动余辉技术开发出来的是 70 年代出现的选择离子流动管技术（SIFT）。SIFT 搭配了四级管作为过滤器，改善了微波放电离子种类不纯的缺点，可以选定特定离子进入到反应区跟中性分子进行后续反应。SIFT 技术既可以用来研究离子-分子反应，也可以用来检测空气中痕量目标物。后者，也就是离子流动管质谱（SIFT-MS），反应区的中性分子即待测物，下游再搭配一个质量检测器记录产物离子信息。

质子转移反应质谱是上述技术的再一次飞跃，由 Lindinger 等人在 90 年代实现。质子转移反应质谱的创新主要有两点，一是直接利用空心阴极放电产生高纯度高浓度的母体离子，无需采用 SIFT 中的离子选择四级管。二是用较短的漂移管取代了之前的流动管，主要用均匀电场而不是高流速载气来驱动产物离子往下游运动。正是这两点改进，使得仪器的灵敏度相对于 SIFT-MS 有几个数量级的提升。

References

1. Ferguson, E. E., Fehsenfeld, F. C. & Schmeltekopf, A. L. Flowing Afterglow Measurements of Ion-Neutral Reactions. In *Advances in Atomic and Molecular Physics* (ed. D.R. Bates and Immanuel Estermann) Volume 5, 1-56 (Academic Press, 1969).
2. Adams, N. G. & Smith, D. The selected ion flow tube (SIFT); a technique for studying ion-neutral reactions. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 21, 349-359 (1976).
3. Hansel, A. et al. Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 149-150, 609-619 (1995).
4. Blake, R., Monks, P. & Ellis, A. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chem. Rev.* 109, 861-896 (2009).

联系我们

ptr@tofwerk.com
tofwerk.com/china

©TOFWERK 2018