

问‘谱图’哪得清如许，为有‘源’头活水来：高纯 H_3O^+ 试剂离子简化了 Vocus PTR-TOF 数据分析

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

TOFWERK, Thun, Switzerland

对待测物电离过程精确控制是在线分析空气样品质谱法的前提

绝大多数情形中的空气样品通常含有几十种乃至上百种痕量挥发性有机物

(VOCs)。传统方法在分析类似复杂样品时需要费时费力的前处理和色谱分离过程，很大程度限制了可测样品通量和/或单个样品分析时间。实时在线进样的化学电离质谱法摒除了上述的耗时步骤，通过控制下的分子离子反应简化谱图信息，从而实现以亚秒级的时间效率对目标 VOCs 进行定量分析。

化学电离质谱法通过仪器进样口直接采集含有中性待测物的空气样品。经过和高密度的试剂离子（也称为初始离子）的碰撞，待测物会带上电荷，这些产物离子随即会被质量检测器记录各自的质荷比和信号强度。谱图解析的难易度是直接由主导电离过程的分子离子反应的复杂程度所决定，而后者取决于所选取的试剂离子种类和其纯度。简单来说，离子源所产生的单种试剂离子的纯度越高，所得到的谱图越容易被解析。

高纯试剂离子简化了 Vocus 的数据分

质子转移反应质谱法 (PTR-MS) 是一种被广泛应用在 VOCs 在线测量的化学电离技

术。Vocus PTR-TOF 整合了 TOFWERK 独有的 Vocus PTR 漂移管和高性能的飞行时间质谱科技，具有市场领先的灵敏度和质量分辨率。TOFWERK 受专利保护的离子源技术有效率的将水蒸汽转换成高纯度高密度的水合离子 (H_3O^+)。随后电场将 H_3O^+ 离子引入到分子离子反应区与待测挥发性有机物进行后续反应，产生质子化的产物离子供后续质谱检测器分析。

值得注意的是，PTR-MS 离子源同时也会产生少量的杂质初始离子（如 NO^+ ， O_2^+ ）。杂质离子的产生原理一般是一部分进样空气回流到离子源的放电区域或者源自放电过程的激发态分子跟空气样品的后续反应。相当浓度的 NO^+ 和 O_2^+ 离子会大幅增加谱图解析的复杂程度，一方面是因为 NO^+ 和 O_2^+ 离子是通过电荷转移将待测物电离，而不是产生统一的质子化分子离子，另一方面是因为 O_2^+ 离子在电离过程当中有很大的几率会将待测物分子打碎，产生碎片。

PTR-MS 离子源的 H_3O^+ 初始离子纯度一般可以通过下面两种方式来得出：a) 直接比较 NO^+ 和 O_2^+ 相对于 H_3O^+ 离子的相对浓度比值；b) 目标待测物的质子化离子 (MH^+) 和非质子化离子 (M^+) 的相对比值。第二种方式一般被认为能真实的反推出分子离子反应区 (IMR) 的反应条件。这是因为 O_2^+ ， NO^+ 和 H_3O^+ 在从 IMR 出口到被质量检测器记录的过

程中延长的弛豫时间或者离子传输过程会改变这几个离子之间的相对强度比值。

图 1 比较了 Vocus PTR-TOF 测得的三种不同分子量和功能团的待测物的质子化离子和非质子化离子的相对强度比值。可以明显的看出谱图上主要是质子化分子离子峰，电荷转移产生的非质子化分子离子峰强度相对较小（约 1-3%），因此证明了 Vocus PTR-TOF 试剂离子的高浓度。简化 Vocus PTR-TOF 数据解析和定量分析的关键是‘一个物质对应着谱图上一个信号峰’。高纯高密度 H_3O^+ 离子确保了绝大部分待测物以质子化分子离子形态出现在谱图上，避免了其他非质子转移反应带来的杂峰干扰，让后续的数据解析变得更容易和精确。

ptr@tofwerk.com

©2019 TOFWERK

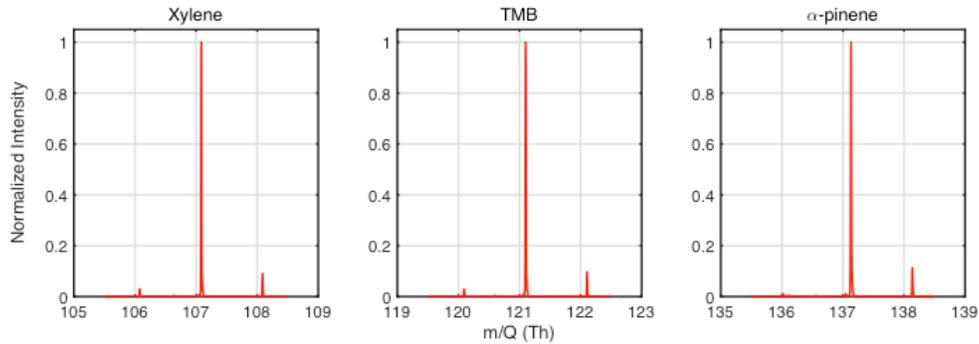


图 1，三种代表性 VOCs（二甲苯，三甲苯和 α -蒎烯）的质子化离子和非质子化离子的相对强度比值证明了 Vocus PTR-TOF 试剂离子的高浓度。谱图中基峰为质子化分子离子 (MH^+)，强度较小的为电荷转移产生的分子离子 (M^+)，基峰右侧是跟理论值相对应的同位素峰。通过质子化离子和非质子化离子的相对强度比值，可以得出 Vocus PTR-TOF 离子源可以产生纯度高于 98% 的 H_3O^+ 试剂离子，保证了后续谱图解析的简易性。