

应用通讯 051

创新性无透镜设计挑战 传统透镜技术 ——无透镜三重四极杆 质谱仪离子传输效率 的研究

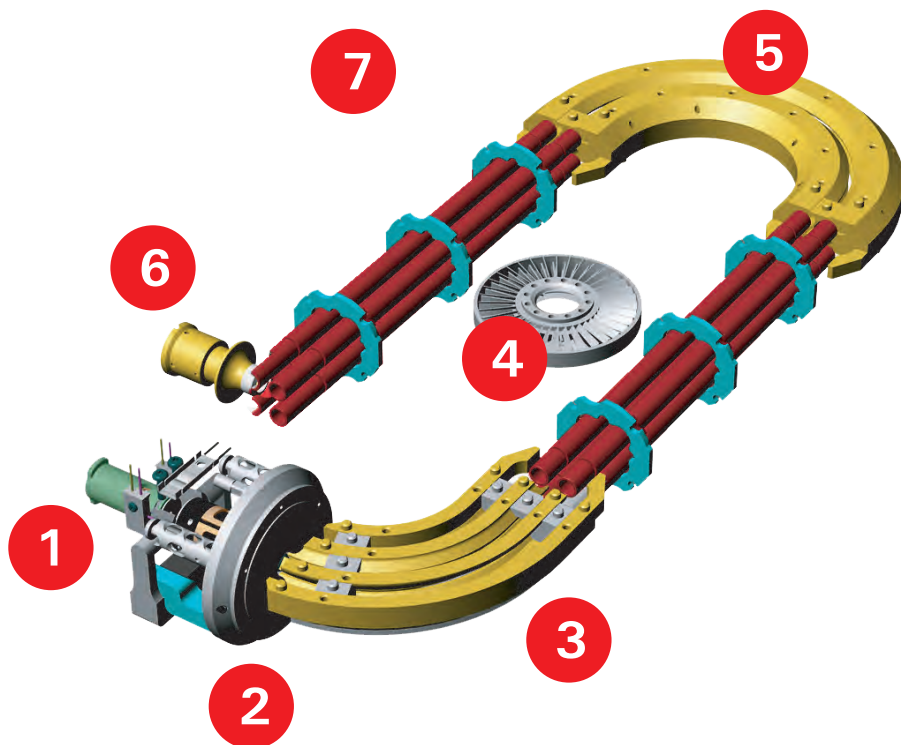


图 1 SCION TQ GC-MS的无透镜设计特点: 1. 专利的无透镜离子光学通道; 2. 轴向离子源; 3. 自动聚焦加热弯曲设计的 q_0 ; 4. 大抽速的分子涡轮泵; 5. 180°弯曲碰撞池; 6. 垂直于离子通路并与四极杆一体化的快速检测器, 具有EDR扩展动态范围功能; 7. 多轴设计消除中性噪音; 8. 扫描速度高达14,000Da/s的高速数字化电子系统。

简介

在三重四极杆质谱仪中, 四极杆质量分析器与 Q_2 碰撞池之间的离子传输效率决定了该仪器的稳定性和灵敏度。四极杆的高稳定性和灵敏度的特征使三重四极杆质谱成为当今定量研究中最信赖的仪器之一。

仪器设计的难点

Q_2 是一个只提供射频电压, 无质量过滤的四极杆。 Q_2 中的惰性碰撞气体如氩气、氦气或者氮气, 能够使在 Q_1 中选择好的离子发生碰撞诱导裂解。 Q_1 和 Q_3 是两个质量过滤器, 分别扫描和过滤母离子和子离子, 具有相似的真空度。因此, 仪器设计所面临的挑战之一就是必须保证离子在 Q_1 和 Q_3 中不会发生碰撞诱导裂解。另外一个设计难点是每个四极杆出口处的离子束都很宽而且是发散性的; 为了实现最高的灵敏度, 必须使离子束聚焦到每个四极杆入口的中心位置。

当今解决难点的常规方法

传统质谱的解决方法是透镜技术。在 Q_2 的两端加上2个孔径很小的透镜以控制气体的流速。这种离子光学透镜可以聚焦进出四极杆的离子束。基于透镜设计的三重四极杆质谱是当今设计的主流, 但是, 它需要经过复杂的调节以达到高灵敏度的目的。透镜容易被污染, 所以它需要定期清洗。如图1所示, 无透镜的三重四极杆质谱仪包括一个无透镜的离子导向器 Q_0 和一个外周封闭、两端留孔的 Q_2 (碰撞区域) 离子传输通道[1]。这种设计不依赖透镜, 仅靠射频电压使离子进入和离开 Q_2 。无透镜设计为仪器提供了高效、稳定、简便的离子传输, 并且大大延长了仪器的清洗周期, 减少了调节次数, 从而使仪器有更长的稳定运行时间。这种创新性无透镜技术已经运用在布鲁克公司最新推出的 SCION™ TQ GC-MS/MS平台。

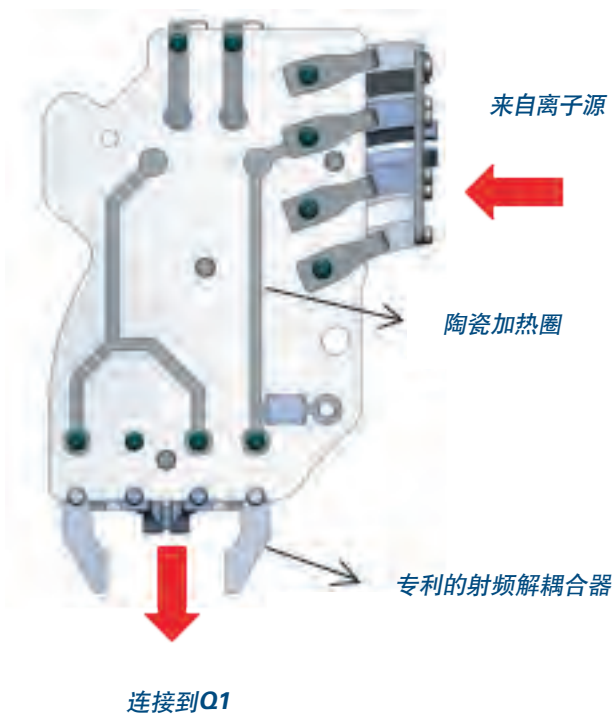


图 2. 自动聚焦q0的离子通路: 90°弯曲实现最大的稳定性, q0加热, 自动聚焦选项。

SCION TQ GC-MS/MS另外一个设计亮点是采用90° 弯曲设计的自动聚焦q0离子通道以获得最大稳定性(图 2)。离子从源中飞出后受到RF电场的作用偏转进入Q1, 中性粒子仍旧沿直线运动最终被真空泵抽走, 从而获得更高的信噪比(S/N)。q0可以加热到135°C以保证它干净。q0也有自动聚焦的功能, 可以将He引入q0, 通过碰撞冷却减少离子束的能量扩散以提高离子的传输效率。

实验方法: 四极杆连接模式

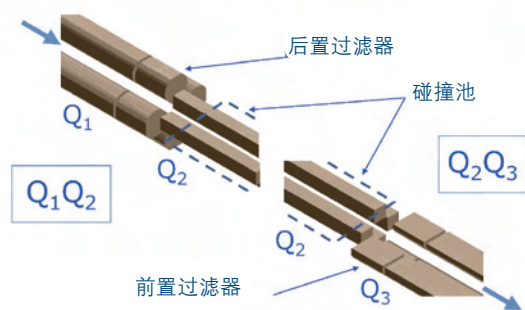
本次研究运用了两种计算模型。第一种是通过无透镜界面模式连接四极杆 Q_1Q_2 和 Q_2Q_3 (图3a), 气体池的范围用虚线标记。离子通过近似仅加射频电压(RF-only) 的通道进行传输: Q_1 后置过滤器, Q_2 仅加射频电压(RF-only) 的输入与输出部分, 以及 Q_3 前置过滤器[2]。

第二种模型是通过三个透镜连接四极杆 Q_1Q_2 和 Q_2Q_3 (图3b中标释为 Q_1LLLQ_2 和 Q_2LLLQ_3)。碰撞气在 Q_2 中一个狭窄的缝隙中, 三个透镜位于每个四极杆的后部起到聚焦离子束的作用。这个模式也包括 Q_1 后置过滤器和 Q_3 前置过滤器。

软件SIMION 8 [3] 和 LUA 程序用于离子运行轨道模拟。

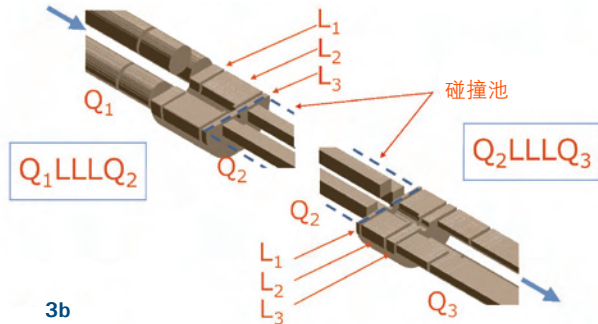
图 3. 两种四极杆界面模式的详细图形。

无透镜界面



3a

三透镜界面



3b

Geometry details of the quadrupole interface models.

结果

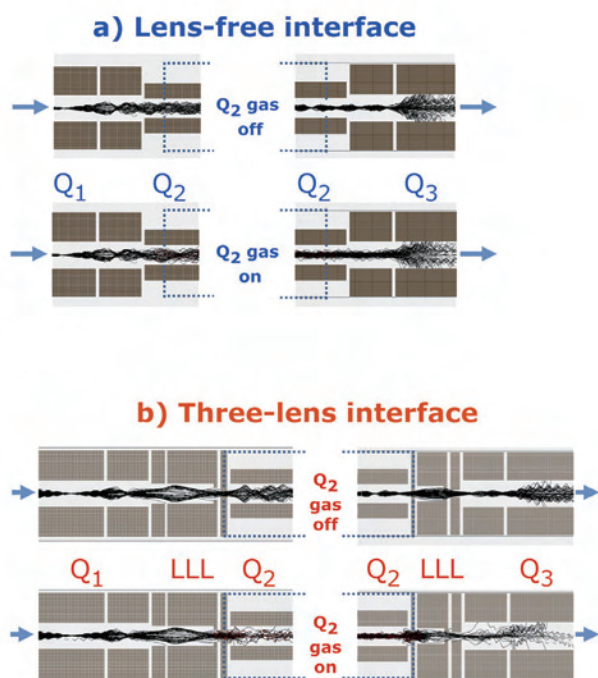
离子轨迹分析与无透镜四极杆界面模式。

如图4所示, 离子在RF-only四极杆部分平稳的传输。当 Q_2 存在碰撞气时, 并没有由于碰撞而丢失离子。碰撞在RF-only通道内发生, 有助于校准离子束的运动轨迹从而改善传输效率。当发生离子丢失时, 由于离子质量过滤器所能接受范围的限制, 大部分的丢失都发生在 Q_3 中。正如我们所期望的那样, 在前后过滤器的离子通道中, 并没有产生明显的静电聚集。

三透镜四极杆界面

当 Q_2 的碰撞气关掉不发生离子碰撞时, 离子在透镜四极杆界面中有很高的传输和聚焦效率, 如图 4b。而当 Q_2 的碰撞气打开且发生碰撞时, 就会出现明显的离子丢失。 Q_2 的碰撞气打开并发生碰撞是三重四极杆最常用的运行模式, 大多数的离子丢失都发生在静电透镜中, 尤其是在狭窄的孔径中。因此我们得出的结论是: 在发生碰撞的环境下, 透镜不能高效的聚焦传输离子。

图 4



在无透镜四极杆和三透镜四极杆两种界面中, 碰撞气体打开或关闭时离子进出 Q_2 的运动轨迹。

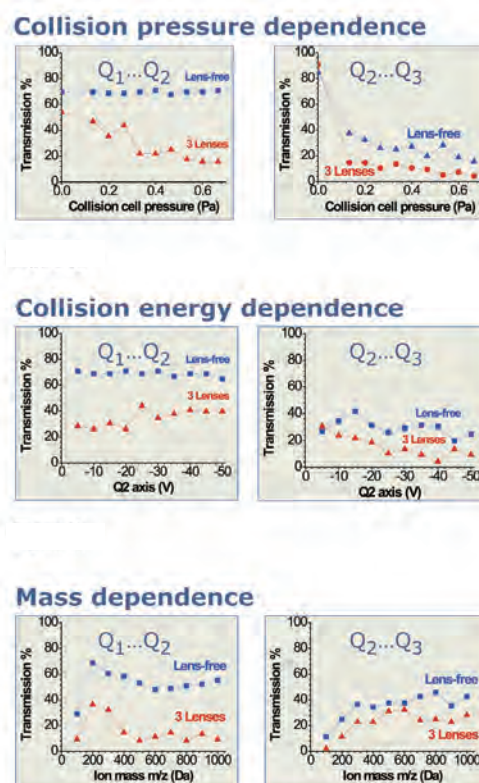
离子传输分析

利用无透镜和有透镜系统, 我们同时也进行了离子传输的研究。在没有发生碰撞的情况下, 这两个系统的电压都需要调节以使离子尽可能的通过。在传统三重四极杆中, 当碰撞气打开, Q_2 的碰撞电压也需要调节以补偿离子能量的丢失。

结果如图 5 所示:

- 对于无透镜和有透镜两个系统来说, 离子从 Q_2 传出效率都没有离子进入 Q_2 的效率。这是因为 Q_3 接收离子的能力逊色于仅加射频电压 (RF-only) 的 Q_2 。
- 除了小于 m/z 200的低质量范围以外, 无透镜传输不受碰撞压力、碰撞能量或者质量数的影响。然而, 三透镜界面传输方式就很明显的受碰撞压力、碰撞能量和质量大小的影响。

图 5



采用无透镜界面和三透镜界面两种模型, 分别考察了离子进出 Q_2 的传输效率与 Q_2 压力 (碰撞能量=25eV, m/z 264)、碰撞能量 (Q_2 压力=0.266Pa, m/z 264) 和离子质量 (碰撞能量=25eV, Q_2 压力=0.266Pa) 的关系。

■三透镜界面传输效率的提高是通过调节碰撞能量，以减少散射丢失。

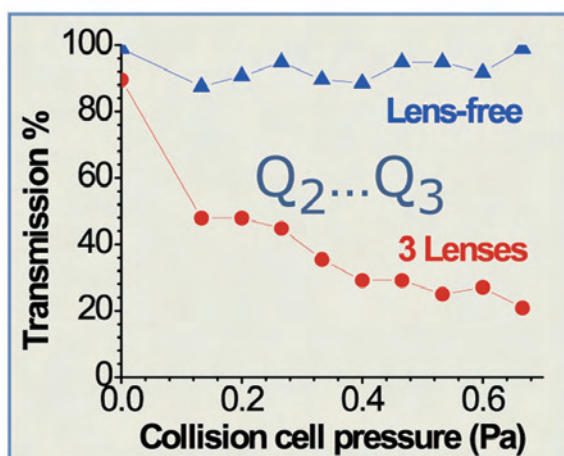
■随着碰撞压的增大，无透镜界面比三透镜界面有更高的离子传输效率（图 5a）。

在本研究中，我们还观察到另外一个有意义的现象：当通过减少 Q_3 的分辨率提高 Q_3 接收离子的能力时（三重四极杆MRM常用方法），无透镜界面几乎可以提高100%的传输效率，而在三透镜界面中的传输效率并没有提高。这是由于在透镜区域产生了碰撞丢失（图 6）。

结论

碰撞气体可以增加效率，即在四极杆（ Q_1 或 Q_3 ）和碰撞池系统（ Q_2 ，RF-only）之间形成RF-Only的无透镜界面，由此提高离子传输效率。反之，在三透镜界面系统中，加入碰撞气体后离子传输效率明显降低。另外，碰撞压力、碰撞能量和质量大小对无透镜界面的离子传输几乎没有影响，而对三透镜界面则有很大的影响。综上所述，无透镜界面不仅仅比三透镜界面更易调谐，更稳定，而且具有更高的离子传输效率，因而灵敏度更高。

图 6.



降低 Q_3 的分辨率时，离子从 Q_2 到 Q_3 的传输效率。

作者:

Felician Muntean and Roy Moeller, Bruker Chemical and Applied Markets, 3500 West Warren Avenue, Fremont, CA 94538 USA

参考文献:

- [1] US Pat 6576897.
- [2] Lenses or No Lenses? Poster ASMS 2011, ThP04 83.
- [3] SIS Inc., Ringoes, NJ 08551; www.simion.com

For research use only. Not for use in diagnostic procedures.

本产品仅用于研究，不能用于诊断过程

● Bruker Daltonik GmbH

Bremen · Germany
Phone +49 (0)421-2205-0
Fax +49 (0)421-2205-103
sales@bdal.de

www.bruker.com/ms

Bruker Daltonics Inc.

Billerica, MA · USA
Phone +1 (978) 663-3660
Fax +1 (978) 667-5993
ms-sales@bdal.com

Fremont, CA · USA
Phone +1 (510) 683-4300
Fax +1 (510) 687-1217
ms-sales@bdal.com