

Vocus PTR-TOF 灵敏度校准‘闻一知十’

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

TOFWERK, Thun, Switzerland

基于少数几种 VOC 标气的测量结果，化学电离质谱法（CI-MS）能定量分析绝大部分待测目标物。这对于配有飞行时间（TOF）质量检测器的 CI-MS 仪器尤其重要，因为该分析法能够同时测量成百上千的 VOCs 信号。

Vocus PTR-TOF 的超高灵敏度大幅增加了仪器可测 VOCs 的数目和种类，其中不乏很多活性较高或标准样品不易配置或存储的 VOCs。另外，因检测到的 VOCs 数目较大，对其进行一一标定也不现实。因此，物种定量需要一种无需直接校准每种 VOCs 即可将记录的信号强度转化为浓度信息的方法。

基于 PTR-MS 反应机理，Vocus PTR-TOF 对于目标 VOC 的灵敏度可通过其质子转移反应常数（ k_{PTR} ）和工作条件下的仪器参数估算得出。该计算得到的灵敏度能用于将仪器记录到的谱图信号强度转换成更有意义的浓度值。

求证质子转移反应常数和 PTR-TOF 灵敏度的线性关系

通过测量一系列不同分子量和已知质子转移反应常数的 VOCs 标样，在确定的工作状态下，可以确定 Vocus PTR-TOF 灵敏度和各 VOCs 反应常数（ k_{PTR} ）的线性相关性（类似样例详见图 1）。在没有标样情况下，该线性关系可大致估算某 k_{PTR} 已知的 VOCs 的灵敏度。值得注意的是，为了进一步增加计算的精确度，也需考虑质谱仪本身对于不同质荷比离子的传输效率。

测量飞行时间质谱仪的离子传输效率

如前所述，为更好估算待测物在 Vocus PTR-TOF 上的响应，待测物的分子量受 TOF 分析过程中的不同影响也需考虑在内。离子传输效率曲线表征了质谱仪器将不同质荷比离子从分子离子反应区 IMR 引入到质量检测器的能力。对 Vocus PTR-TOF 而言，其离子传输效率融合了离子透镜系统的质量带宽，TOF 离子提取和 MCP 器件检测过程中的质量歧视效应等。因仪器中上述部件的操作参数不是固定不变的，所以需定期通过标气测量数据来进行离子传输效率表征和改善。

图 2 展示了一条代表性的离子传输效率曲线，其 y 轴标识了不同离子从离子源到质量检测器的传输百分比（记录到的信号除以理论值总信号）。值得说明的是，质子转移反应常数对于信号的影响已经从图 2 的数据中剔除掉，其目的是为了更准确的表征出仪器对应的离子传输曲线。

无需标样，直接定量

定期测量标气，推导出 Vocus PTR-TOF 的灵敏度和离子传输效率曲线后，即可估算 k_{PTR} 已知的待测物在仪器中的灵敏度（ S_{obs} ）。如下面的公式所示， S_{obs} 是根据待测物 k_{PTR} 算出的灵敏度理论值和仪器的离子传输效率曲线 $Trans[m/Q]$ 相乘得出。

$$S_{obs} = Sens[f(k_{PTR})] \times Trans[m/Q]$$

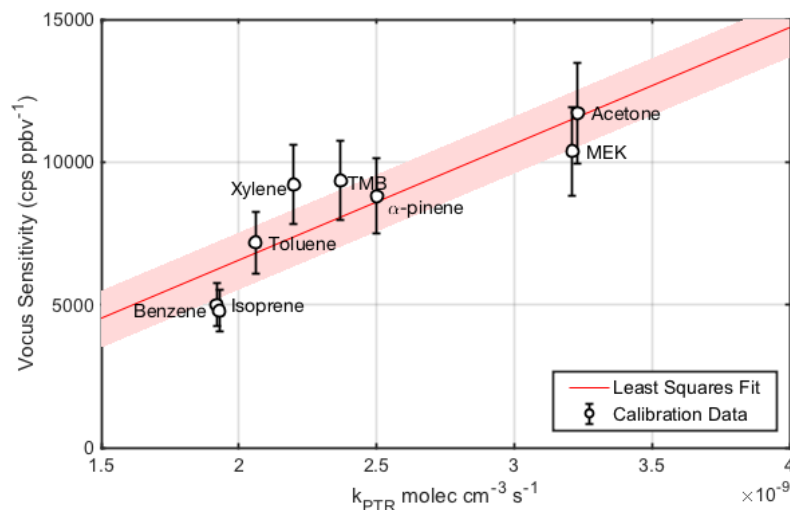


图 1, Vocus PTR-TOF 灵敏度和各待测物质质子转移反应常数(k_{PTR})的线性关系。对于 k_{PTR} 已知的物种, 无需标样, Vocus PTR-TOF 即可对其定量分析。

待测物 VOC 的浓度可通过仪器测得的实际信号值 (每秒计数, cps) 除以估算灵敏度 S_{obs} 获得。

$$[\text{VOC}] = \text{Signal}_{\text{VOC}} (\text{cps}) / S_{\text{obs}}$$

通过上述方法, Vocus PTR-TOF 在定量分析 k_{PTR} 已知的待测物时的误差可以控制在 30% 甚至更好。

针对某些质子转移反应常数 k_{PTR} 未知的待测物, 我们可以采用平均反应常数 k_{PTR} 或者基于其分子结构做的 k_{PTR} 估算值做半定量分析。在精确控制的反应区条件下, Vocus PTR 的反应常数接近于动力学碰撞常数。文献报道的 k_{PTR} 一般集中在 $2\text{--}3.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 这个较窄区间内。也就是说, 对 k_{PTR} 未知的待测物, 采用平均 k_{PTR} 这个方案带来的额外误差相对于其他电离方式较小。总结来说, 在 PTR 电离过程中不产生大量碎片的前提下, k_{PTR} 未知的待测物半定量分析的误差一般在正负 50% 以内。

超高灵敏度的 Vocus PTR-TOF 通常会测量到大量的 VOCs, 其中许多 VOCs 并没有标准样品。利用完善的动力学理论和精确控制的反应条件, Vocus PTR-TOF 可以做到‘闻一知十’, 只需对少量 VOC 标样进行定期测量, 即可对谱图上测得的绝大部分信号进行定量或者半定量分析。

参考文献

1. Riva, M.; Rantala, P.; Krechmer, J. E.; Peräkylä, O.; Zhang, Y.; Heikkinen, L.; Garmash, O.; Yan, C.; Kulmala, M.; Worsnop, D.; and Ehn, M. Evaluating the performance of five different chemical ionization techniques for detecting gaseous oxygenated organic species. Atmos. Meas. Tech. Discuss., 2018, In Review. <https://doi.org/10.5194/amt-2018-407>
2. Sekimoto K; Li, S. M; Yuan, B; Koss, A; Coggon, M; Warneke, C; de Gouw, J. Calculation of the sensitivity of proton-transfer-

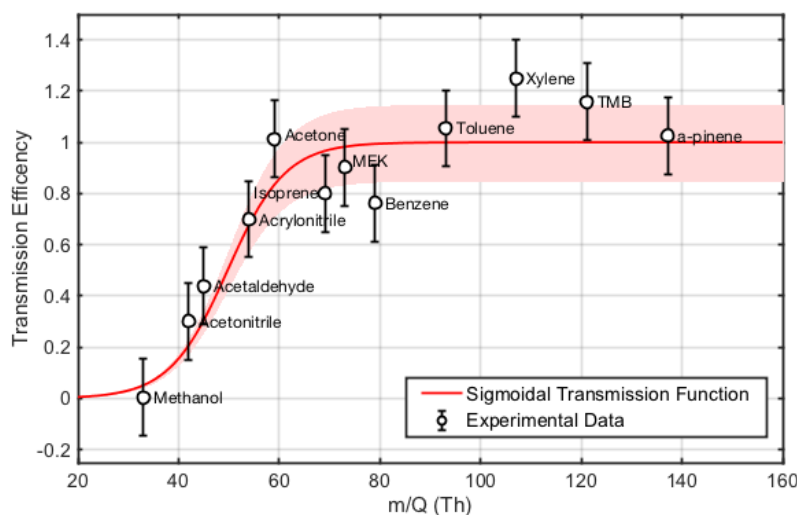


图 2, 基于一系列标气测量数据的 Vocus PTR-TOF 离子传输效率曲线。离子透镜的带宽设置为压制谱图上信号较强的试剂离子 (H_3O^+ (19 Th) 和 H_2OH_3^+ (37 Th)) 模式, 加上 TOF 检测器对于低质荷比离子较差的占空比, 导致了在 20 到 50Th 这个区间内相对较低的离子传输效率。在 50Th 以上的质量区间内, 离子传输效率曲线变得比较平缓, 直到 500Th 开始逐渐下降。

reaction mass spectrometry (PTR-MS) for organic trace gases using molecular properties. Int. J. Mass Spec. 2017, 421, 71-94. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.04.006>

3. de Gouw, J.; Warneke, C.; Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. Mass Spec Rev. 2006, 26, 223-257. <https://doi.org/10.1002/mas.20119>

ptr@tofwerk.com
©2019 TOFWERK