

唯快不破：如何成就 Vocus PTR-TOF 的超快响应时间？

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

TOFWERK, Thun, Switzerland

快速仪器响应是实时监测 VOCs 的关键

化学电离质谱 (CI-MS) 能够实时测量痕量气态物质，并被广泛应用于待测物浓度瞬态变化的案例中，例如生产流水线监控，机载或车载移动实验室，呼出气体监测和涡度通量测量等。作为 CI-MS 大家庭的一员，Vocus 质子转移反应-飞行时间质谱仪 (Vocus PTR-TOF) 不仅仅可测量普通 VOCs，其测量范围还包含弱挥发性 VOC (IVOC)，半挥发性 VOC (SVOC) 和低挥发性 VOC (LVOC)。

为了精确的记录目标 VOCs 浓度的快速变化，CI-MS 仪器本身的响应时间必须要快于目标信号的瞬变周期。随着分子挥发性（或蒸汽压）的降低，其对表面的‘黏性’也随之增加。举例来说，半/弱挥发性物质跟分子离子反应区 IMR 内表面的相互作用会‘平滑化’目标物浓度的时间序列。目标物‘黏性’高低一般由其饱和蒸汽压和/或者能与 IMR 内表面相互作用的特定官能团决定。简单来说，待测物挥发性越低，其更有可能受到表面吸附效应影响，导致仪器对其的响应时间变差。

Vocus PTR TOF 硬件设计优化了其响应时间

在现有的商用 PTR-MS 当中，Vocus PTR-TOF 的响应时间处于行业领先地位。传统基于漂移管的 PTR-MS 常采用一长段低压内部进样管路，导致进到分子离子反应腔 IMR 的样品与管壁之间发生频繁的表面吸

附/解吸附反应，加之其进入 IMR 的流速有限 (10-30 sccm)，最终使得仪器响应时间变慢。而 Vocus PTR-TOF 以大流速层流中心进样 100sccm 到反应区。同时，一体设计的 Vocus 反应区可温控在较高温度，让‘黏’在内表面的待测物更快的解吸回到气态，从而保证了监测弱/低挥发性物质的快速响应时间。

图 1 展示了三个弱挥发性 VOCs (IVOCs) 在不同的反应区温度下随时间的响应曲线。Vocus PTR-TOF 先从一个含有大概 40ppbV 的 2-癸酮，2-十二烷酮和 2-十三烷酮的样品袋持续进样，当三种物质的信号稳定之后，在 $t=0$ 时将仪器从进样状态切换至仪器内置的零气。在这个过程中，Vocus PTR-TOF 以 10 赫兹的数据采集频率记录相关信号随时间的变化趋势。在图 1 中，上述三种物质信号的衰减时间序列以空心圈の様式画出。通过指数拟合曲线 (实线)，仪器的响应时间， τ ，被推导出来并标示在图例当中。

在反应区温度 100 摄氏度的条件下，上述三种 IVOCs 的响应时间都在一秒以内。将温度继续升高到 150 摄氏度，可以看到响应时间都得到不同程度的改善。当中挥发性最高的物质，2-癸酮的响应时间已经接近于仪器的理论值 (50ms)，也就是待测物在反应区内的更新时间。

半挥发性物质的响应时间也常常取决于分子自身具有的官能团。举例来说，酸类物

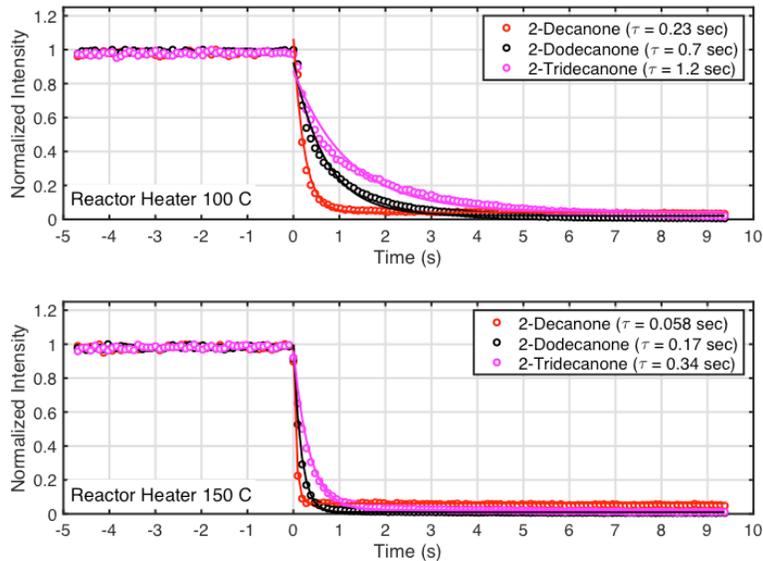


图 1，三种弱挥发性 VOCs 在两个反应区温度下（100 摄氏度和 150 摄氏度）的时间响应曲线。空心数据点是每 100 毫秒仪器记录到的并随后按照零点值（ $t=0$ ）标准化的目标物信号强度。指数拟合曲线（实线）用来获得仪器的响应时间， τ 。值得注意的是，测到的反应区表面温度是内部气体的上限温度，因为反应区实体到内部空气样品的热传导可能受限。

质虽然有一定的挥发性，但通常都会跟内表面有更频繁或更强的吸附反应，导致其在仪器内的响应时间降低。图 2 展示了含有多种官能团的物质（包含有机酸和硅氧烷）在 Vocus PTR-TOF 内的响应时间。蒎酮酸是单萜烯光化学反应后的一种常见产物，其在 Vocus PTR-TOF 内的响应时间低于两秒。

图 3 比较了 Vocus PTR-TOF 和友商 PTR-MS 在测量具有不同饱和和质量浓度（ C^* ）的待测物的仪器响应时间。对于常规 VOCs（ C^* 大于 $10^8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ），大部分 PTR-MS 都可以测得接近理论极限值的响应时间，也就是

待测物在反应区内的更新时间（ $\tau < 1 \text{ s}$ ）。随着目标物的挥发性不断降低，友商 PTR-MS 的响应时间跟 Vocus PTR-MS 相比恶化幅度更大。在饱和质量浓度在 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 这个区间内，Vocus PTR-TOF 的响应时间要比其他 PTR-MS 快上一个数量级。

高效采样系统、一体化温控反应腔和市场领先的高灵敏度让 Vocus PTR-TOF 成为高通量样品测量，高时间分辨率监测弱/低挥发性物质分析的最佳选择。

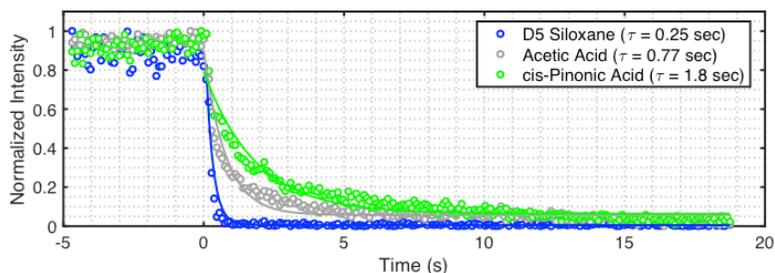


图 2, 含有多种功能团的物质在 Vocus PTR-TOF 内的响应时间。(蓝色) 日常用品常见的 D5-硅氧烷 ($C_{10}H_{30}O_5Si_5$)。(灰色) 乙酸 ($C_2H_4O_2$), 大气空气中常见的有机酸。(绿色) 蒎酮酸 ($C_{10}H_{16}O_3$), 单萜烯光化学反应后的一种半挥发性产物。上述数据是在反应区 150 摄氏度的条件下测得。

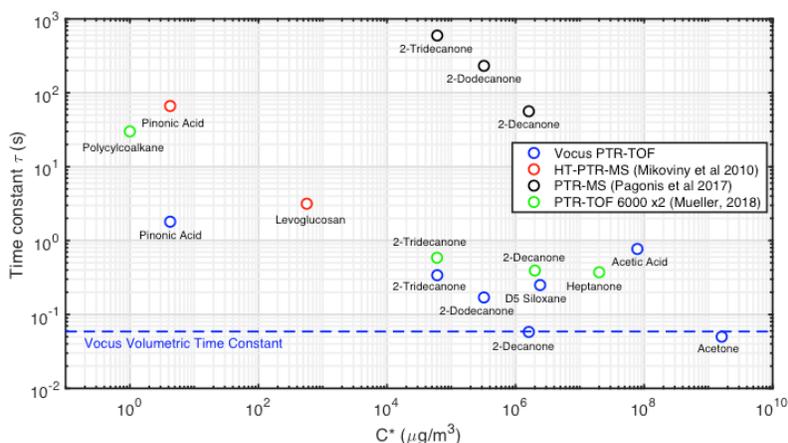


图 3, 多种商用 PTR-MS 的响应时间对比。蓝色空圈是 Vocus PTR-TOF 的数据, 同时蓝色虚线画出了 Vocus PTR-TOF 仪器响应时间的理论极限值 (由反应区体积大小和当中的气体流速决定)。对普通 VOCs 来说, 他们在仪器内的响应时间非常接近其在反应区内的更新时间。对挥发性较低或者含有 ‘黏性’ 官能团的待测物, 他们的响应时间会稍长。文献中报道过的用友商 PTR-MS 测得的数据也一并画在图 2 中。可以清楚的看到, 随着待测物饱和蒸汽压的不断降低, Vocus PTR-TOF 跟友商 PTR-MS 的差别开始慢慢变大: 在饱和质量浓度在 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 这个区间内, Vocus PTR-TOF 的响应时间要比其他 PTR-MS 好上一个数量级。

文献

1. T. Mikoviny, T.; Kaser, L.; Wisthaler, A., Development and characterization of a High-Temperature Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (HT-PTR-MS). 2010, Atmos. Meas. Tech., 3, 537-544.
2. Pagonis, D.; Krechmer, J. E.; de Gouw, J.; Jimenez, J. L.; Ziemann, P. J.: Effects of gas-wall partitioning in Teflon

tubing and instrumentation on time-resolved measurements of gas-phase organic compounds. Atmos. Meas. Tech., 2017, 10, 4687-4696.

3. Mueller, Markus, Essentials of an IONICON Grade PTR-MS. Webinar, 2018.

ptr@tofwerk.com
©2019 TOFWERK