

高分辨率质子转移反应飞行时间质谱仪的研制及其在大气 VOCs 定点连续监测中的应用

赵忠俊¹, 岳寒露², 郭 星¹, 邓辅龙¹, 何星亮¹,
李成林², 许云海², 杨燕婷², 段忆翔^{1,2}

(1. 四川大学机械工程学院, 四川 成都 610064; 2. 成都艾立本科技有限公司, 四川 成都 610064)

摘要: 在线式挥发性有机物(VOCs)分析质谱仪因分析速度快、时间分辨率高、灵敏度高、解谱简单, 填补了气相色谱-质谱仪在特定分析应用领域的不足, 近年来, 在环境监测、食品安全、生命科学研究等领域得到飞速发展和广泛应用。该仪器的定性分析能力依赖于质谱峰的准确测量与分辨, 因此, 提高仪器分辨率是重要的发展方向。本研究报道了高分辨率质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF MS 6000)的研制, 及其在同名义分子质量、不同分子质量物质的准确鉴别和大气环境实时监测中的探索应用。采用水合离子分子离子反应器作为 VOCs 的高效电离源, 实现了 VOCs 的软电离。低真空部分离子传输器使用射频四极杆作为离子导向装置, 以保证离子传输效率; 使用高分辨飞行时间质量分析器实现离子质荷比测定, 达到高于 6 000 全高半峰宽(FWHM)分辨率。受益于更高的分辨率, 仪器可以实现同名义分子质量、不同分子质量化合物的准确分辨, 进一步提高了质子转移反应飞行时间质谱仪的定性能力, 拓展了该技术的应用范围。

关键词: 飞行时间质谱(TOF MS); 质子转移反应; 环境监测

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2025)02-0140-09

DOI: 10.7538/zpxb.2024.0075

CSTR: 32365.14.zpxb.2024.0075

Development of High-Resolution Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometer and its Application in Continuous Fixed-Point Monitoring of Atmospheric VOCs

ZHAO Zhong-jun¹, YUE Han-lu², GUO Xing¹, DENG Fu-long¹, HE Xing-liang¹,
LI Cheng-lin², XU Yun-hai², YANG Yan-ting², DUAN Yi-xiang^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China;

2. ALIBEN Science & Technology, Chengdu 610064, China)

Abstract: The online mass spectrometry for volatile organic compounds (VOCs) analysis has rapidly advanced and found extensive applications in environmental monitoring, food safety, and life science research due to its fast analysis speed, high temporal resolution, high sensitivity, and simplified spectrum interpretation. This kind of online mass spectrometry fills the gap in high-throughput online detection applications where gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) falls short. The qualitative capabilities of online mass spectrometry rely on accurate measurement and resolution of the mass peaks, thus enhancing the mass resolution is a crucial direction for the development of such

instruments. This study reported the development of a high-resolution proton transfer reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF MS 6000) and its exploratory applications in accurately identifying compounds with the same nominal mass but different molecular weights, as well as in real-time monitoring of the atmospheric VOCs. This instrument utilized a hydrated ion molecule-ion reactor as an efficient ionization source, achieving soft ionization with the limit of detection below 0.005 nmol/mol for various VOCs, and sensitivity reaching thousands of counts per nmol/mol. The low vacuum part of the ion transmission system used a radio frequency quadrupole as an ion-guiding device to ensure ion transmission efficiency. The mass-to-charge ratio measurement of ions was performed using a high-resolution time-of-flight mass analyzer, achieving a resolution greater than 6 205 full width at half maximum (FWHM) at the molecular ion peak of toluene (m/z 93.070, $[M+H]^+$). The developed high-resolution PTR-TOF MS 6000 can effectively distinguish VOCs with the same nominal mass, such as crotonaldehyde ($[M+H]^+$, m/z 71.049) and 1-pentene ($[M+H]^+$, m/z 71.086), thereby enhancing the qualitative accuracy of online VOCs analysis without chromatographic separation and providing more accurate and valuable information for practical applications. In preliminary exploratory experiments for atmospheric VOCs monitoring, PTR-TOF MS 6000 was used to monitor real-time concentration changes of VOCs, such as benzene, toluene, and xylene in the atmospheric environment. This instrument successfully detects and accurately quantifies multiple substances with the same nominal molecular weight but different mass-to-charge ratios, such as furan and isoprene, without the need for complex preprocessing, due to enhanced qualitative capabilities. Our work fulfills the need for real-time tracking of VOCs variations and provides a more accurate solution for continuous monitoring of atmospheric VOCs, extending application field of the PTR-TOF MS.

Key words: time-of-flight mass spectrometry (TOF MS); proton transfer reaction; environmental monitoring

挥发性有机物(volatile organic compounds, VOCs)的质谱分析历史由来已久。以电子电离(electron impact, EI)源建立的 70 eV 电子能量标准化离子指纹谱库配合气相色谱技术,形成了经典的气相色谱-质谱(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)联用仪,其是 VOCs 定性定量分析的黄金方法。然而,在各类应用对质谱仪性能提出更高要求的时代下,GC-MS 表现出不足,尤其是在 VOCs 连续实时分析方面,其在保证定性分析能力的同时无法进行高通量在线分析,即便借助自动富集、进样器,也仅能实现准连续的脉冲进样,时间分辨率不足。在线式 VOCs 分析质谱仪使用软电离源电离 VOCs,基于分子离子峰或准分子离子峰作为物质定性依据,峰强度作为定量依据,通过配合高通量的飞行时间质量分析器,具有分析时间分辨率高、响应时间短、灵敏度高、解谱简单的特点。该技术的出现填补了传统 GC-MS 在 VOCs 分析,尤其

是在线检测场景下的应用空白。同时,相较于电子鼻类传感器、离子迁移谱仪以及光谱类仪器,在线式 VOCs 分析质谱仪保持了质谱法高分辨能力、高定量准确度的特点。因此,自诞生起,在线式 VOCs 分析质谱仪就得到了广泛重视和快速发展,现已被应用于环境监测、工业生产、质量控制、国防安全等诸多领域。

根据电离源的不同,在线式 VOCs 分析质谱仪有以下几个主要的分支:1)质子转移反应质谱(proton transfer reaction mass spectrometry, PTR-MS)是近年来发展的能够实现连续、实时在线的气态有机物定性定量分析的技术^[1-2]。PTR-MS 基于质子转移反应化学电离源技术,通过电离水蒸气分子使之离子化为试剂离子 H_3O^+ , H_3O^+ 与气态有机物在可控电场的作用下发生质子转移反应,将气态有机物电离为质子化的准分子离子。由于使用 H_3O^+ 作为试剂离子, PTR-MS 在测定过程中不受空气组分中主要组分(如氮气、氧

气)以及惰性气体的影响。2)选择离子流动管质谱(selected ion flow tube mass spectrometry, SIFT-MS)可以实现无标定的气态有机物定性定量分析,通过对水蒸气或者空气进行放电,产生大量的 H_3O^+ 、 O_2^+ 、 NO^+ 离子。在四极杆滤质器选择合适的试剂离子,并与气态有机物在离子流动管中发生气态分子离子反应,最后由四极杆质谱鉴定生成的离子成分^[3]。无标定量、较低的电离歧视使 SIFT-MS 在生命科学、环境监测等领域有着突出的应用优势^[4-6]。与 SIFT-MS 相似,采用离子流动反应管的化学电离质谱(chemical ionization mass spectrometry, CI-MS)在环境科学领域的大气分析方面也有应用^[7-8]。3)光电离质谱(photoionization mass spectrometry, PI-MS)是出现较早的可实现气态有机物在线分析的质谱技术,通过紫外光共振电离气体分子的价电子,特别是具有共轭结构的价电子,以达到电离气体分子的目的。为了达到较好的电离选择性及电离效率,该电离源的光源经历了可调谐紫外灯^[9]及电子束激发稀有气体灯^[10]等形式。现代 PI-MS 主要采用直流或者交流驱动的稀有气体放电灯(如氙灯^[11-12])作为光源,离子源结构简单^[13-14]。单波长电离方式有效提高了 PI-MS 的选择性以及特定物质的电离效率^[15],此外,通过掺杂剂辅助光致化学电离也是提高电离效率及灵敏度的有效手段^[16]。李海洋课题组^[17-18]、周振课题组^[14]和段忆翔课题组^[19]等均对该类仪器的研制进行了相关报道,通过对 PI-MS 不断地深入研究,该技术已在环境监测等方面有诸多应用^[20-22]。

在线式 VOCs 分析质谱仪的定性依据为质荷比(分子质量),因此,提高仪器分辨率是提高这类质谱仪定性能力的重要手段。本研究拟研制高分辨率质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF MS 6000),旨在解决质子转移反应飞行时间质谱仪在 VOCs 分析中无法准确鉴别同名义质量、不同分子质量化合物的问题,同时为大气中 VOCs 的定点连续监测提供更准确的解决方案。

1 仪器装置

自主研制的质子转移反应飞行时间质谱仪的结构示于图 1,由离子源、离子传输器、飞行时间质量分析器以及真空系统构成。其中,该仪

器的离子源和离子传输器在本课题组先前的研究中已有报道^[1]。离子源的放电区可以产生高强度的水合离子,样品通过毛细管经压力控制器恒压引入,保持离子源压力稳定。向反应管整体恒定施加梯度降低的可变电压,从而保持一定的 E/N 值(E 表示电场, N 表示分子数密度)。VOCs 在离子源中发生质子转移反应后被电离为 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 准分子离子。通常情况下,离子源反应管内的气压约 200 Pa,电压约 600 V。采用射频四极杆作为离子传输器,在低真空下高效传输离子,通过离子与缓冲气体碰撞抑制径向动能分散。离子束经静电透镜组聚焦准直后进入飞行时间质量分析器的加速区。仪器的射频四极杆传输区、透镜组区、质量分析器区通过多级分子泵获取真空,整体为三级真空设计,飞行时间质量分析器区域真空度为 2×10^{-4} Pa。仪器测控、电源系统采用分布式设计,分析器高压板、离子源高压板、射频板、脉冲板、透镜电源板经由控制器局域网(Controller Area Network, CAN)总线与主控制板通信,再由主控制板通过以太网与上位机进行通信。

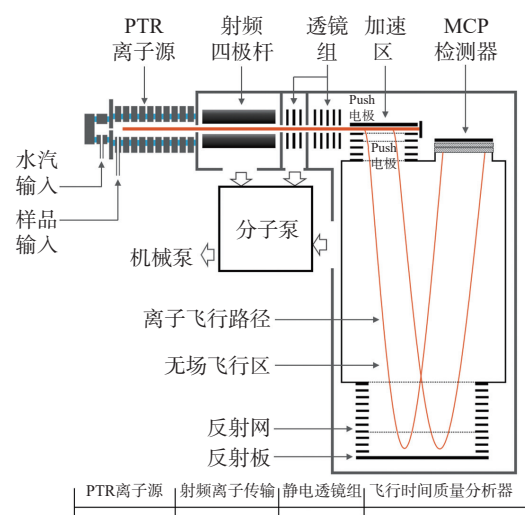


图 1 PTR-TOF MS 6000 结构示意图

Fig. 1 Schematic of PTR-TOF MS 6000

PTR-TOF MS 6000 采用自行研制的飞行时间质量分析器。该质量分析器相较于本课题组先前报道^[1]的小型飞行时间质量分析器增加了约 50% 无场飞行区长度,达 350 mm。该分析器的总长度小于 500 mm,可实现车载部署;并使用正交加速原理,以降低离子束在加速方向的动能

分散,提高仪器分辨率;同时将脉冲加速区电压提升至 900 V,缩短了回头时间;反射式二阶聚焦可以有效增加飞行路径,提高不同质荷比离子的飞行时间差,同时减小相同质荷比离子的飞行时间差。设计时,采用 SIMION 8.1 进行理论模拟以确定最佳的分析器结构参数,飞行时间质量分析器各部分的主要几何尺寸、电学参数列于表 1。离子信号通过 Chevron 型重叠的 2 块 $\Phi 36$ 圆形微通道板(micro channel plate, MCP)进行电荷信号放大。仪器采用时间数字转换器(time to digital converter, TDC)进行单个离子的飞行时间测定,采样间隔为 256 ps,即约 4G Bins/s。相较于模拟数字转换器(analog to digital converter, ADC),TDC 具有数据量小、更易高频率采集的优势,缺点是有死时间,无法识别 2 个同时到达的离子脉冲。

表 1 PTR-TOF MS 6000 的主要几何尺寸与电压参数

Table 1 Key geometric dimensions and voltage parameters of PTR-TOF MS 6000

参数 Parameter	数值 Value
加速区长度/mm	35
无场飞行区长度/mm	350
反射器减速区长度/mm	68
反射器反射区长度/mm	30
狭缝宽度/mm	2
加速电压/V	-4000
反射网电压/V	-128
反射板电压/V	1300
检测器电压/V	-2000
脉冲电压/V	± 900

2 结果与讨论

仪器采用自主研制的 PTR-TOF MS(PTR-TOF MS 6000,成都艾立本科技有限公司产品);分辨率、线性度及检出限等表征使用美国环保署光化学评估监测网络(Photochemical Assessment Monitoring Stations, PAMS)臭氧前体物(57种)、TO-15 标准中的 VOCs(47种)以及醛酮类化合物(13种)共 117 种化合物气体(四川润泰特种气体有限公司产品)混标,并从中选择部分物质进行进一步计算;标准气体通过动态稀释仪用零级空

气(四川润泰特种气体有限公司产品)稀释制成,直接通入仪器测试。

2.1 分辨率

在 PTR-TOF MS 6000 中采集到的甲苯质谱图示于图 2,通过 40 kHz 采集频率积分 50 s 得到。可以看到,在甲苯的分子离子峰,即 m/z 93.070 $[M+H]^+$ 处,其半峰宽为 m/z 0.015。根据飞行时间质谱仪分辨率计算公式 $R=M/(\Delta M)$,可知该仪器在 m/z 93.070 处全高半峰宽(FWHM)分辨率为 6 205。

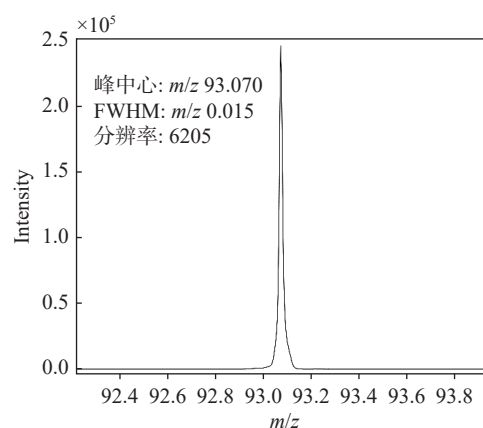


图 2 甲苯的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of toluene

2.2 灵敏度与检出限

质子转移反应质谱可被应用于在线 VOCs 监测的原因是其电离过程是只产生分子离子峰的软电离,几乎不产生碎片离子峰。通过分子离子峰/准分子离子峰的质荷比定性,利用强度进行定量,该类仪器在高通量在线分析方面有着独特的应用优势。

本实验测试了浓度为 0、0.5、1、5、10、50 nmol/mol 的混合标准品,对仪器的检出限、灵敏度进行表征。当被测浓度样品信号稳定后,连续记录 6 个该浓度下的样本数据点,并计算信号平均值、偏差值,其中偏差值通过误差棒在该浓度点上表示。各受测物质的标准曲线示于图 3。可以看出,在 0.5~50 nmol/mol 范围内,该仪器的线性关系良好,相关系数均优于 0.99。受制于稀释仪,该实验仅测试了上述浓度范围的样品。根据线性曲线进行计算,仪器对于选取测试的目标物质灵敏度为从数百 counts/(nmol/mol)至数千 counts/(nmol/mol)。按照 3 倍信噪比计算检出限,该仪器的最低检出限不高于 0.005 nmol/mol。

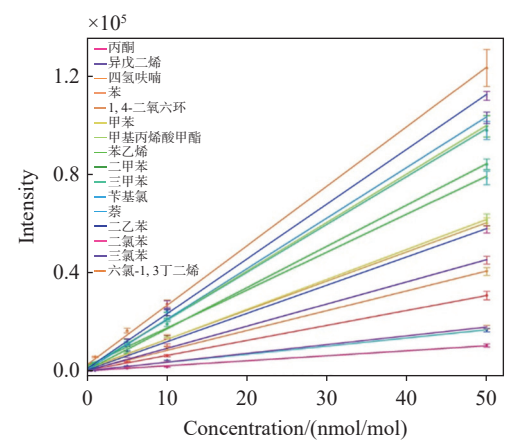


图3 混合标准品的标准曲线

Fig. 3 Calibrations curves of mixed standards

受测物质标准曲线的相关系数、灵敏度等信息列于表2。

2.3 对同名义质量、不同分子质量化合物的分辨

在近年来的在线 VOCs 质谱分析应用中, 基于飞行时间质量分析器的在线 VOCs 质谱展现了优越的性能。飞行时间质量分析器在每个脉冲间隔内同时测定所有离子的质荷比和数量, 因此, 在选择离子流监测应用中, 选择监测的离子种类数目并不影响仪器的分析占空比。反映到

实际应用中, 基于飞行时间质量分析器的在线 VOCs 质谱在增加被分析物数量时并不影响仪器的灵敏度。在高时间分辨率应用(例如大气 VOCs 监测)中, 采用飞行时间质量分析器的在线 VOCs 质谱已成为主流技术方案。

飞行时间质量分析器的在线 VOCs 质谱因检测速度快、灵敏度高等优势, 在高时间分辨率应用中得到了很好的发挥, 然而, 其高质量分辨能力的优势并未充分体现。在常规的环境监测应用中, 通常使用 500~1 000 M/ Δm 较低分辨率的飞行时间质量分析器, 因此, 监测对象往往以单位质荷比来划定其种类。这种定性方式会导致同名义质量、不同分子质量的物质被混淆, 无法准确定性。而采用高分辨率 PTR-TOF MS 6000 进行 VOCs 分析可以在保持高时间分辨率的基础上, 进一步提高定性的准确性。同名义质量、不同分子质量的各标准物质均使用零级空气稀释配制, 得到气体浓度约为 50 nmol/mol 的混合标准气体, 随后进入 PTR-TOF MS 6000 分析。PTR-TOF MS 测得的丁烯醛($[M+H]^+$, m/z 71.049)/1-戊烯($[M+H]^+$, m/z 71.086)、甲基丙烯酸甲酯($[M+H]^+$, m/z 101.060)/2-己酮($[M+H]^+$, m/z 101.096)、苯甲醛($[M+H]^+$, m/z 107.049)/邻二甲

表2 PTR-TOF MS 6000 对部分 VOCs 标准曲线的线性关系及灵敏度

Table 2 Linear relationships and sensitivity of PTR-TOF MS 6000 for various VOCs

化合物 Compound	分子式 Molecular formula	相关系数 Correlation coefficient (R^2)	灵敏度 Sensitivity/(Counts/(nmol/mol))	检出限 Limit of detection/(nmol/mol)
丙酮	C ₃ H ₆ O	0.995	640	0.011
异戊二烯	C ₅ H ₈	0.999	887	0.003
四氢呋喃	C ₄ H ₈ O	0.999	5273	0.0008
苯	C ₆ H ₆	0.999	768	0.003
1,4-二氧六环	C ₄ H ₈ O ₂	0.999	1970	0.002
甲苯	C ₇ H ₈	0.998	1255	0.002
甲基丙烯酸甲酯	C ₅ H ₈ O ₂	0.999	2857	0.001
苯乙烯	C ₈ H ₈	0.999	1757	0.001
二甲苯	C ₈ H ₁₀	0.995	3434	0.001
三甲苯	C ₉ H ₁₂	0.997	2311	0.001
苧基氯	C ₇ H ₇ Cl	0.996	191	0.012
萘	C ₁₀ H ₈	0.998	2006	0.003
二乙苯	C ₁₀ H ₁₄	0.998	2388	0.001
二氯苯	C ₆ H ₄ Cl ₂	0.998	870	0.003
三氯苯	C ₆ H ₃ Cl ₃	0.998	678	0.008
六氯-1,3丁二烯	C ₄ Cl ₆	0.999	246	0.009

苯($[M+H]^+$, m/z 107.086)、间甲基苯甲醛($[M+H]^+$, m/z 121.065)/邻乙基甲苯($[M+H]^+$, m/z 121.101)的质谱图示于图4。可见,这些物质得到了有效分离,更高的分辨率带来了同名义分子质量分子离子峰的有效鉴别。以丁烯醛/1-戊烯为例,两者在质谱图上的质荷比相差 m/z 0.037,与理论质荷比差异一致。此外,两者的有效分离避免了浓度计算过程中两峰互相贡献丰度的问题,进一步提高了定量的准确度。更高的分辨率在实时 VOCs 检测中可以精确定性同名义质量、不同分子质量的物质,同时更准确地计算其浓度,进一步提高无色谱分离在线 VOCs 分析质谱的定性准确性,为实际应用提供了更多、更准确的有效信息。

2.4 在大气环境 VOCs 监测中的应用

大气中的 VOCs 来源多样,包括自然源和人为源^[23]。高浓度 VOCs 对人类健康有着潜在危害,我国于2016年发布的《大气污染防治法》首

次将 VOCs 纳入了监管范围。由于大气中 VOCs 的化学复杂性、低浓度及强反应活性,传统的气相色谱-质谱法难以满足精准捕捉污染过程的分析需求,而 PTR-TOF MS 技术无需复杂的前处理,可实时追踪 VOCs 变化,更适应当前的需求。

为了测试研制的 PTR-TOF MS 6000 在实际应用中对大气 VOCs 采集监测的分析能力,同时证明仪器高分辨率、高灵敏度、低检出限的性能,使用该仪器对成都市某工业厂区外大气环境中的 VOCs 进行检测。该厂区位于城市郊区,根据所处的地理位置及周边环境,预计可能的 VOCs 来源主要为植物排放、交通排放、周围各类工厂排放及居民生活排放。大气监测实验的2日间,天气情况属于较为稳定的阴天(夜间气温约 11 ℃,白天约 19 ℃)。实验时,仪器置于室内,并将仪器采样管伸出室外,使室外的大气环境空气以大约 200 mL/min 的流速通过加热(70 ℃)的 PEEK

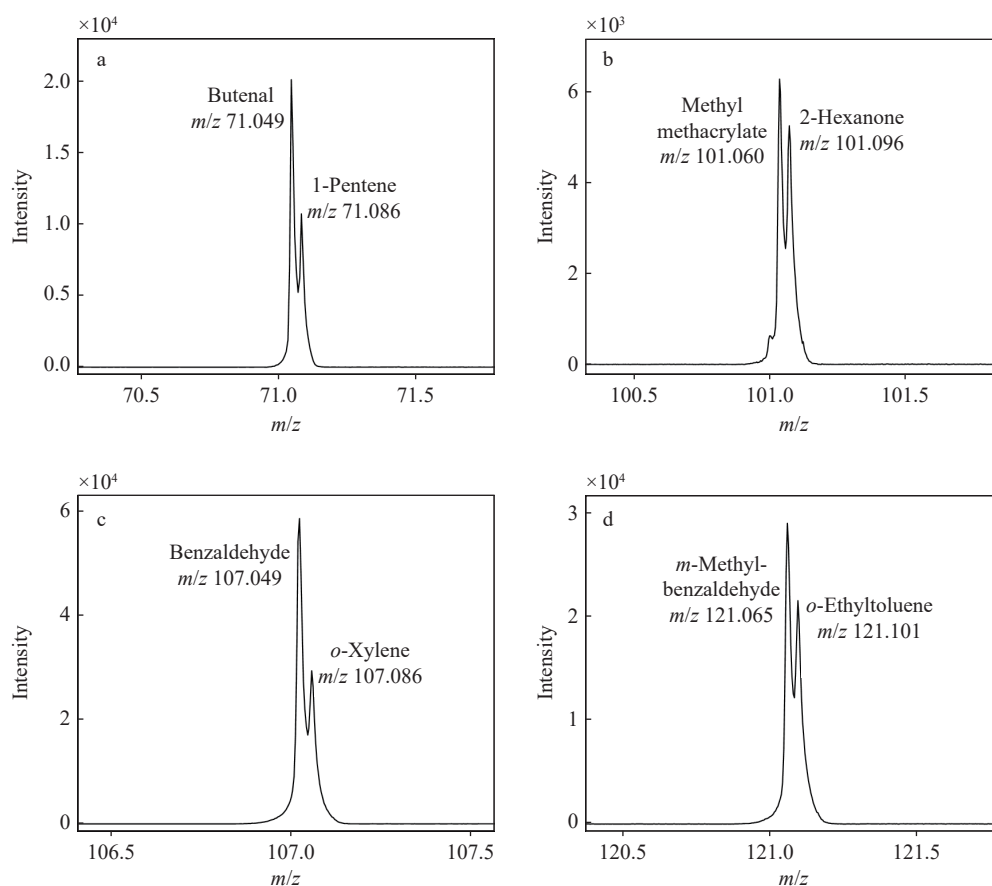


图4 PTR-TOF MS 6000 检测丁烯醛/1-戊烯(a)、甲基丙烯酸甲酯/2-己酮(b)、苯甲醛/邻二甲苯(c)、间甲基苯甲醛/邻乙基甲苯(d)得到的质谱图

Fig. 4 Mass spectra of butenal/1-pentene (a), methyl methacrylate/2-hexanone (b), benzaldehyde/*o*-xylene (c), and *m*-methylbenzaldehyde/*o*-ethyltoluene (d) by PTR-TOF MS 6000

采样管,随后进入 PTR-TOF MS 分析,谱图通过 40 kHz 采集频率积分 60 s 得到。

由于仪器高分辨率的特性,利用 PTR-TOF MS 6000 可以准确分辨出大气中同名义质量的不同化合物,示于图 5。图 5a 显示了名义质量为 57 的质子化甲基乙酮(m/z 57.034)和质子化丁烯(m/z 57.070 4);图 5b 为名义质量为 69 的质子化呋喃(m/z 69.034)和质子化异戊二烯(m/z 69.070 4);图 5c 则展示了在 m/z 99 处出峰的 3 个物质,根据其质荷比及文献^[24]报道,3 种物质可能分别是质子化的马来酸酐(m/z 99.008)、糠醇(m/z 99.044)以及己烯醛(m/z 99.080)。因此,可以证明高分辨率 PTR-TOF MS 能够在大气实时监测过程中有效分离同名义分子质量的不同种类化合物,展示了其不经色谱分离也可以实现准确的定性能力。

在实验测试的 2024 年 4 月 7 日 10:00 至 4 月 9 日 10:00 的 2 日间,利用 PTR-TOF MS 6000 对

大气中存在的部分 VOCs 的实时浓度变化进行监测,绘制的数据点对应 1 min 的采样(积分)时间。苯(m/z 79.054)、甲苯(m/z 93.070)、二甲苯(m/z 107.086)、三甲苯(m/z 121.101)的浓度变化示于图 6,几种 VOCs 浓度随时间的变化轨迹极为相似。苯系物作为机动车尾气排放可能产生的重要 VOCs,其浓度在日内早晚交通高峰期均出现峰值,且在周一更为明显。

此外,同名义分子质量、不同分子质量的化合物在大气中可能出现完全不同的浓度变化趋势,在这种情况下能够实现质量分离是准确定性定量的重要前提。2 日监测实验中甲基乙酮与丁烯的浓度随时间的变化示于图 7a,可以看出,同名义分子质量的甲基乙酮与丁烯的变化趋势截然不同。而同名义分子质量的呋喃与异戊二烯的浓度变化趋势则呈现较为明显的一致性,示于图 7b,日变化整体呈单峰形,即午后浓

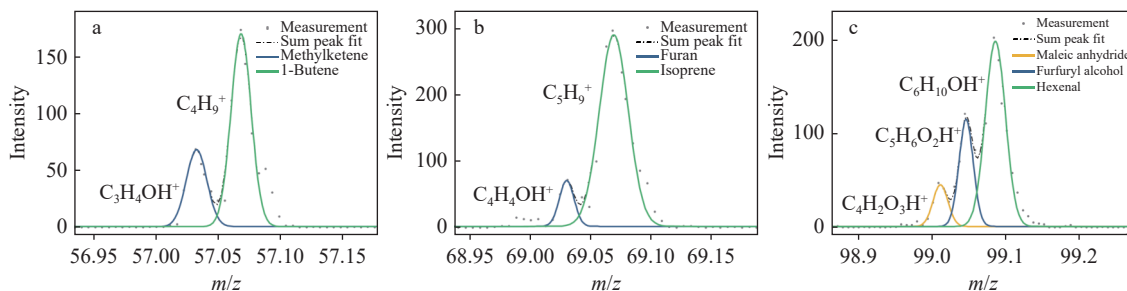


图 5 大气环境空气中甲基乙酮($[M+H]^+$, m/z 57.034)和丁烯($[M+H]^+$, m/z 57.070 4)(a),呋喃($[M+H]^+$, m/z 69.034)和异戊二烯($[M+H]^+$, m/z 69.070 4)(b),马来酸酐($[M+H]^+$, m/z 99.008)、糠醇($[M+H]^+$, m/z 99.044)和己烯醛($[M+H]^+$, m/z 99.080)(c)的质谱图

Fig. 5 Mass spectra of methyl ethyl ketone ($[M+H]^+$, m/z 57.034) and butene ($[M+H]^+$, m/z 57.070 4) (a), furan ($[M+H]^+$, m/z 69.034) and isoprene ($[M+H]^+$, m/z 69.070 4) (b), maleic anhydride ($[M+H]^+$, m/z 99.008), furfuryl alcohol ($[M+H]^+$, m/z 99.044), and hexenal ($[M+H]^+$, m/z 99.080) (c) in the atmospheric environment

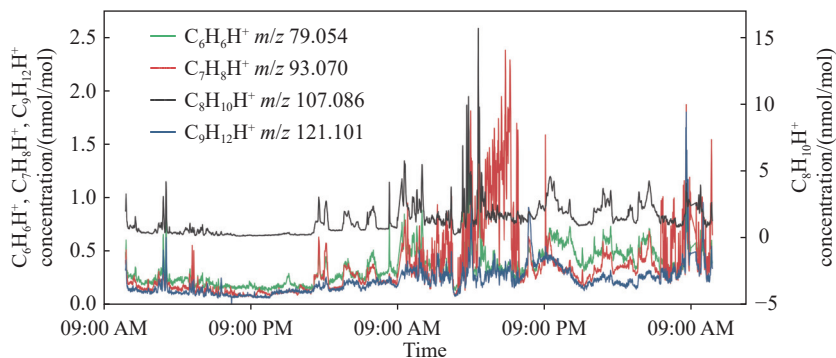


图 6 使用 PTR-TOF MS 6000 监测 2 日间大气环境中苯(m/z 79.054)、甲苯(m/z 93.070)、二甲苯(m/z 107.086)、三甲苯(m/z 121.101)浓度随时间的变化

Fig. 6 Changes of benzene (m/z 79.054), toluene (m/z 93.070), xylene (m/z 107.086), and trimethylbenzene (m/z 121.101) present in atmospheric environment measured with PTR-TOF MS 6000 over two days

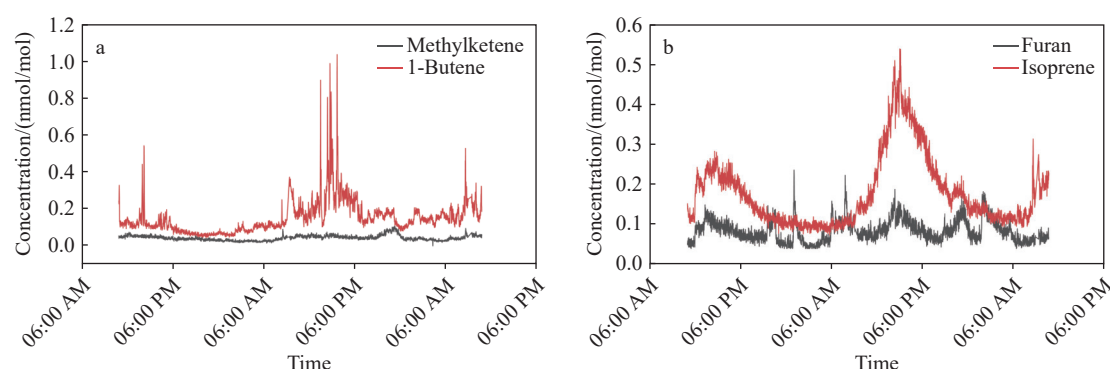


图7 使用 PTR-TOF MS 6000 监测 2 日间大气环境中甲基乙烯酮(m/z 57.034)/丁烯(m/z 57.070 4)(a), 呋喃(m/z 69.034)/异戊二烯(m/z 69.070 4)(b)浓度随时间的变化

Fig. 7 Changes of methylketene (m/z 57.034)/1-butene (m/z 57.070 4) (a) and furan (m/z 69.034)/isoprene (m/z 69.070 4) (b) present in atmospheric environment measured with PTR-TOF MS 6000 over two days

度最高, 异戊二烯作为来源于植物排放的重要 VOCs, 在本次监测到的日变化趋势与植物生长和太阳辐射的昼夜变化一致^[25]。以上结果表明, PTR-TOF MS 6000 高分辨率、高灵敏度、低检出限的特性在对大气中 VOCs 的实时采集监测中展现了优异的分析能力和实际应用能力。

3 结论

本工作研制了高分辨率质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOF MS 6000), 配合质子转移反应软电离源, 实现了同名义分子质量、不同分子质量物质的高灵敏度检测以及准确分辨, 进一步提高了 VOCs 在线分析类质谱仪的定性准确度。该仪器对多种 VOCs 的检出限低于 0.005 nmol/mol, 灵敏度达数千 Counts/(nmol/mol)。相较于本课题组先前的工作, 在不大幅度提高仪器尺寸的情况下, 实现了超过 6 000 FWHM 的分辨率。PTR-TOF MS 6000 在分辨率、检出限、灵敏度等关键指标的性能已达到国际同类仪器水平, 且在 0.5~50 nmol/mol 范围内的线性关系良好。在大气环境 VOCs 监测实验中, 成功实现了对多个同名义分子质量、不同质荷比物质的检测及准确定量, 避免了低分辨率仪器可能导致的对同一质谱峰的丰度贡献问题。该仪器的成功研制有望为大气环境定点连续监测 VOCs 等相关应用提供更准确的快速分析手段。

参考文献:

- [1] 赵忠俊, 贺飞耀, 郭星, 李雯雯, 代渐雄, 付玉, 李宏, 邓辅龙, 蒲娟, 杨燕婷, 王旭, 段忆翔. 小型高性能质子转移反应飞行时间质谱仪的研制及其在呼吸气成分分析

中的应用[J]. 质谱学报, 2021, 42(3): 285-293.

- ZHAO Zhongjun, HE Feiyao, GUO Xing, LI Wenwen, DAI Jianxiong, FU Yu, LI Hong, DENG Fulong, PU Juan, YANG Yanting, WANG Xu, DUAN Yixiang, Development of small high performance proton transfer reaction time of flight mass spectrometry (PTR-TOF MS) and its application in VOCs analysis in exhaled gas[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2021, 42(3): 285-293(in Chinese).
- [2] ZHAO Z, DAI J, WANG T, NIU G, HE F, DUAN Y. Development of microwave plasma proton transfer reaction mass spectrometry (MWP-PTR-MS) for on-line monitoring of volatile organic compounds: design, characterization and performance evaluation[J]. Talanta, 2020, 208: 120 468.
- [3] SMITH D, ŠPANĚL P. Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2005, 24(5): 661-700.
- [4] SMITH D, ŠPANĚL P. Ambient analysis of trace compounds in gaseous media by SIFT-MS[J]. The Analyst, 2011, 136(10): 2 009-2 032.
- [5] ŠPANĚL P, SMITH D. Progress in SIFT-MS: breath analysis and other applications[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2011, 30(2): 236-267.
- [6] SPANEL P, SMITH D. Advances in on-line absolute trace gas analysis by SIFT-MS[J]. Current Analytical Chemistry, 2013, 9(4): 525-539.
- [7] FORTNER E C, ZHAO J, ZHANG R. Development of ion drift-chemical ionization mass spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(18): 5 436-5 440.
- [8] KERCHER J P, RIEDEL T P, THORNTON J A. Chlorine activation by N_2O_5 : simultaneous, *in situ* detection of $ClNO_2$ and N_2O_5 by chemical ionization mass spectrometry[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2009, 2(1): 193-204.

- [9] BRAMER S E, JOHNSTON M V. Tunable, coherent vacuum ultraviolet radiation for photoionization mass spectrometry[J]. *Applied Spectroscopy*, 1992, 46(2): 255-261.
- [10] MÜHLBERGER F, WIESER J, ULRICH A, ZIMMERMANN R. Single photon ionization (SPI) via incoherent VUV-excimer light: robust and compact time-of-flight mass spectrometer for on-line, real-time process gas analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(15): 3 790-3 801.
- [11] CHEN P, HOU K, HUA L, XIE Y, ZHAO W, CHEN W, CHEN C, LI H. Quasi-trapping chemical ionization source based on a commercial VUV lamp for time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(3): 1 332-1 336.
- [12] HUA L, HOU K, CHEN P, XIE Y, JIANG J, WANG Y, WANG W, LI H. Realization of in-source collision-induced dissociation in single-photon ionization time-of-flight mass spectrometry and its application for differentiation of isobaric compounds[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(4): 2 427-2 433.
- [13] GAO W, TAN G, HONG Y, LI M, NIAN H, GUO C, HUANG Z, FU Z, DONG J, XU X, CHENG P, ZHOU Z. Development of portable single photon ionization time-of-flight mass spectrometer combined with membrane inlet[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2013, 334: 8-12.
- [14] 谭国斌, 高伟, 黄正旭, 洪义, 傅忠, 董俊国, 程平, 周振. 真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪的研制[J]. *分析化学*, 2011, 39(10): 1 470-1 475.
- TAN Guobin, GAO Wei, HUANG Zhengxu, HONG Yi, FU Zhong, DONG Junguo, CHENG Ping, ZHOU Zhen. Vacuum ultraviolet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2011, 39(10): 1 470-1 475(in Chinese).
- [15] WANG Y, JIANG J, HUA L, HOU K, XIE Y, CHEN P, LIU W, LI Q, WANG S, LI H. High-pressure photon ionization source for TOF MS and its application for online breath analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(18): 9 047-9 055.
- [16] YU Y, JIANG J, HUA L, XU Y, CHEN C, CHEN Y, LI H. Manipulation of ion conversion in dichloromethane-enhanced vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry of oxygenated volatile organic compounds[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(34): 12 940-12 947.
- [17] 花磊, 吴庆浩, 侯可勇, 崔华鹏, 陈平, 赵无垠, 谢园园, 李海洋. 膜进样-单光子电离/化学电离-质谱仪在线检测水中 VOCs[J]. *环境科学*, 2011, 32(12): 3 628-3 634.
- HUA Lei, WU Qinghao, HOU Keyong, CUI Huapeng, CHEN Ping, ZHAO Wuduo, XIE Yuanyuan, LI Haiyang. Development of a membrane inlet-single photon ionization/chemical ionization-mass spectrometer for online analysis of VOCs in water [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(12): 3 628-3 634(in Chinese).
- [18] YU Y, JIANG J, HUA L, LI X, LI H. Pressure-driven switching of photoelectron impact ionization-chemical ionization/penning ionization in vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2024, 96(14): 5 686-5 693.
- [19] 赵忠俊, 贺飞耀, 陈婧, 代渐雄, 付玉, 李宏, 邓辅龙, 郭星, 蒲娟, 段忆翔. 基于膜进样的紫外光电离飞行时间质谱仪研制及其在工作场所苯系物检测中的应用[J]. *质谱学报*, 2021, 42(1): 16-23.
- ZHAO Zhongjun, HE Feiyao, CHEN Jing, DAI Jianxiong, FU Yu, LI Hong, DENG Fulong, GUO Xing, PU Juan, DUAN Yixiang. Development of membrane inlet based on ultra violet ionization time of flight mass spectrometer and its application in VOCs analysis at workplace[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(1): 16-23(in Chinese).
- [20] LI H, JIANG J, HUA L, CHEN P, XIE Y, FAN Z, TIAN D, LI H. Photoionization-induced NO⁺ chemical ionization time-of-flight mass spectrometry for rapid measurement of aldehydes and benzenes in vehicles[J]. *Talanta*, 2021, 235: 122 722.
- [21] WEN Y, XIE Y, CAO Y, YU Y, CHEN Y, HUA L, CHEN P, LI H. Online detection of HCN in humid exhaled air by gas flow-assisted negative photoionization mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(15): 6 351-6 357.
- [22] DANG M, LIU R, DONG F, LIU B, HOU K. Vacuum ultraviolet photoionization on-line mass spectrometry: instrumentation developments and applications[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2022, 149: 116 542.
- [23] SHAHRIYARI H A, NIKMANESH Y, JALALI S, TAHERY N, ZHIANI FARD A, HATAMZADEH N, ZAREA K, CHERAGHI M, MOHAMMADI M J. Air pollution and human health risks: mechanisms and clinical manifestations of cardiovascular and respiratory diseases[J]. *Toxin Reviews*, 2022, 41(2): 606-617.
- [24] YUAN B, KOSS A R, WARNEKE C, COGGON M, SEKIMOTO K, de GOUW J A. Proton-transfer-reaction mass spectrometry: applications in atmospheric sciences [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(21): 13 187-13 229.
- [25] STOCKWELL C E, VERES P R, WILLIAMS J, YOKELSON R J. Characterization of biomass burning emissions from cooking fires, peat, crop residue, and other fuels with high-resolution proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometry[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2015, 15(2): 845-865.

(收稿日期: 2024-05-11; 修回日期: 2024-06-27)