

## 质子转移反应质谱用于痕量挥发性有机化合物的在线分析

詹雪芳<sup>1</sup> 段忆翔<sup>\*1,2</sup>

(四川大学化学学院<sup>1</sup>, 分析仪器研究中心<sup>2</sup>, 成都 610064)

**摘要** 质子转移反应质谱(PTR-MS)是一种化学电离源质谱技术,专门用于痕量挥发性有机化合物(VOCs)实时在线检测。此技术利用  $\text{H}_3\text{O}^+$  作化学电离源试剂离子与作为质子接受体的 VOCs 发生质子转移反应。大气中的  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  等主要成分由于其质子亲和势低于  $\text{H}_2\text{O}$ , 而不与  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生质子转移反应, 因此可在大气环境下检测痕量 VOCs 的含量, 而不受空气组分的影响。与常规检测 VOCs 的气相色谱-质谱联用技术(GC-MS)相比, PTR-MS 具有测量速度快, 灵敏度高, 绝对量测量不需要定标, 无需复杂的样品前处理等优点。本文全面叙述了质子转移反应质谱仪器的工作原理和结构装置, 概括了近年来在质子转移反应质谱仪器设备的改进方面所取得的进展, 并介绍了其在空气环境监测, 食品检测及医学诊断等领域中的应用。

**关键词** 质子转移反应; 质谱分析; 挥发性有机化合物; 评述

### 1 引言

根据世界卫生组织定义, 挥发性有机化合物(VOCs)是指在常温下, 以蒸气形式存在于空气中, 饱和蒸气压大于 133.3 Pa, 沸点在 50~260 °C 之间的一类有机化合物; 包括烃类、含氧烃类、含卤烃类、氮烃类、硫烃类及低沸点的多环芳烃类等。大气中 VOCs 的组成复杂, 且无处不在, 长时间摄入会危害人体健康。此外, 它们还会参加光化学反应, 从而对气候造成严重影响。虽然 VOCs 普遍存在于大气环境中, 但其含量非常低, 其中含量最高的甲烷约为  $2 \times 10^{-6}$  (V/V), 乙烷、丙烷、丙酮、异戊二烯及甲醇等的含量约为  $10^{-9}$  (V/V) 数量级, 其它 VOCs 浓度仅  $10^{-12}$  (V/V) 级。

目前, 测量 VOCs 的方法很多, 最常使用的是气相色谱-质谱联用法(GC-MS)、液相色谱与质谱联用法(HPLC-MS)。这些方法存在一些明显的缺点: 样品的采集、浓缩提取及分离使测量过程费时费力; 电子轰击电离会形成多种离子碎片, 使质谱图复杂化。近年来, 基于质谱高灵敏检测特性的仪器得到了广泛的重视与应用, 包括选择离子流动管质谱(SIFT-MS)、离子分子反应质谱(IMR-MS)和质子转移反应质谱(PTR-MS)。这些方法无需色谱分离过程, 测量时间缩短, 且采用化学电离源技术避免了过多离子碎片的产生。本文主要介绍了 PTR-MS 的基本原理及其在痕量 VOCs 检测方面的应用。

### 2 质子转移反应原理与仪器构造

#### 2.1 质子转移反应原理

质子转移反应是一种基于质子转移的化学电离源(CI)技术。此技术通常采用  $\text{H}_3\text{O}^+$  作试剂离子, 除此之外, 还可以选用  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  等作试剂离子。本文以  $\text{H}_3\text{O}^+$  为例, 对该技术进行介绍。水蒸气经过电离源区域, 经放电产生  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子, 然后进入漂移管, 在漂移管内与待测物在漂移扩散过程中发生碰撞,  $\text{H}_3\text{O}^+$  (即质子的供体) 将质子转移给待测物(即质子的受体), 并使其离子化。反应如式(1)所示, 其中 R 表示待测物 VOCs。



该反应有两个主要特点。首先, 大多数 VOCs (除了  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_4$  等少数有机物) 的质子亲和势大于水, 空气主要成分  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  等的质子亲和势小于  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  可与大多数 VOCs 发生质子转移反应, 而不与空气成分发生质子转移反应。因此, 用 PTR-MS 测量空气中的痕量 VOCs 时, 不受空气中常规组分的干扰, 且不需要对样品进行预处理。其次, 大多数 VOCs 的质子亲和势小于 900 kJ/mol, 质子转移反应释放的能量不足以使有机物分子产生更多的离子碎片, 所以这是一种软电离技术。

发生质子转移反应的漂移管中, 缓冲气体的移动速率为  $v_b$ , 离子移动速率为  $v_d$ , 当考虑离子诱导偶

2011-07-01 收稿; 2011-08-20 接受

\* E-mail: yduan@scu.edu.cn

极距时,离子的平均理论动能可表示为:

$$KE_{\text{ion}} = \frac{3}{2}k_b T + \frac{M_B V_d^2}{2} + \frac{M_{\text{ion}} V_d^2}{2} \quad (2)$$

其中,  $M_B$  为缓冲气体的质量,  $M_{\text{ion}}$  为离子的质量,  $k_b$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为缓冲气体温度。当引入中性待测物 R 时,用平均中间质动能  $KE_{\text{cm}}$  比  $KE_{\text{ion}}$  更为准确:

$$KE_{\text{cm}} = \frac{M_r}{M_{\text{ion}} + M_r} (KE_{\text{ion}} - \frac{3}{2}k_b T) + \frac{3}{2}k_b T \quad (3)$$

其中,  $M_r$  为中性待测物 R 的质量。质子转移反应是一种自发的放热反应,其反应速率快,接近无阻碍离子-分子捕获反应过程的反应速率常数。离子-分子反应速率常数可用式(4)表示:

$$k = \frac{F_b}{F_R} \frac{k_b T v_d}{p L} \ln\left(\frac{i(A)_o}{i(A)_R}\right) \quad (4)$$

其中,  $p$  漂移管内缓冲气体压强;  $v_d$  是离子移动速率;  $F_b$  与  $F_R$  分别指缓冲气体与待测物气体的流速;  $L$  是反应区域长度(通常为进样口到提取锥的距离);  $i(A)_o$  与  $i(A)_R$  分别指没有加入待测物及加入待测物气体时检测器检测的离子信号强度<sup>[1]</sup>。

## 2.2 PTR-MS 仪器构造

质子转移反应质谱是一种基于质子转移反应的化学电离源质谱,是 20 世纪 90 年代中期奥地利因斯布鲁克大学 Werner Lindinger 及其课题组成员结合化学电离源技术与流动漂移管模型技术首次提出的<sup>[1]</sup>。他们所研制的第一台 PTR-MS 仪采用空心阴极放电电离源,四级杆滤质器作质量分析器,并实现了对 VOCs 的高灵敏度测量,其检出限达到  $10^{-9}$  (V/V) 水平<sup>[2]</sup>。图 1 展示了 PTR-MS 仪的典型构造:由电离源、漂移管和离子检测系统 3 个部件组成。

由于 PTR-MS 电离源区域内没有对试剂离子进行筛选,所以在选择电离源时要特别仔细,以防止非纯净离子的产生。到目前为止,第一台 PTR-MS 仪所采用的空心阴极放电源仍是 PTR-MS 仪器中主要使用的电离源。从实验方面来说,  $H_2O$  是很好的反应试剂。空心阴极放电产生的  $H_3O^+$ ,  $O^+$ ,  $H^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2O^+$  等一系列非纯净离子,在进入充满水蒸汽的短流动管区后会与  $H_2O$  发生反应,生成  $H_3O^+$  离子,  $H_3O^+$  的最终纯度可达到 99.5% 以上<sup>[2]</sup>。

漂移管是  $H_3O^+$  与 VOCs 发生质子转移反应的场所。它由绝缘 Teflon 管隔离开的一组不锈钢环组成,并用 O-型密封圈密封。相邻环之间连接相同阻值的电阻,当在漂移管两端加上一定电压时,漂移管内会建立一个均匀电场。电场起加速离子运动速率的作用。电离源放电产生的  $H_3O^+$  在电场力的作用下进入漂移管,样品从漂移管的上流进样口进入。离子与分子在漂移管内扩散运动中会发生碰撞,由于漂移管中缓冲气体的浓度远大于待测物 VOCs 的浓度,所以这种碰撞多数是无反应碰撞;而一旦试剂离子  $H_3O^+$  与待测物分子 VOCs 碰撞时,就会发生如反应式(1)所示的质子转移反应。

虽然  $H_3O^+$  不与空气中的主要成分发生反应,但在第三体 M 的作用下仍会发生如下的团簇反应:



生成的  $H_3O^+ (H_2O)_n$  也可与 VOCs 发生反应,

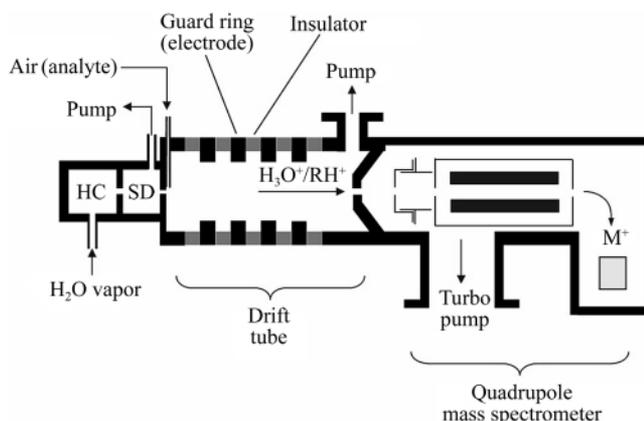
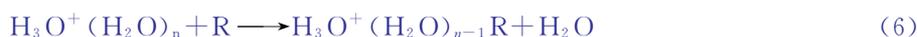


图 1 PTR-MS 示意图<sup>[33]</sup>

Fig. 1 Schematic drawing of PTR-MS apparatus<sup>[33]</sup>

PTR: Proton transfer reaction. Reprinted from Blake et al. (2009) with permission. Copyright 2009 American Chemical Society

生成相应的 VOCs 水团簇离子( $n \geq 1$ )。团簇离子的存在会使质谱图复杂化,不利于有机物的识别。为了减小水团簇离子的形成,可通过调节电场强度的大小来实现。而电场强度大小的选择可用  $E/N$  ( $E$  为电场强度,  $N$  是载气数密度)表示。这是由于离子的迁移速度与  $E/N$  成正比<sup>[3]</sup>。如果  $E/N$  过小,离子的动能偏小,则不能有效阻止水团簇离子的形成;反之如果  $E/N$  过大,离子的动能偏大,碰撞的结果会使离子进一步碎裂,产生离子碎片。 $E/N$  的取值通常在  $100 \sim 140$  Td ( $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) 范围内。

试剂离子  $\text{H}_3\text{O}^+$  及产物离子  $\text{RH}^+$  在电场的作用下向漂移管下流移动,经离子取样板上的小孔进入质谱仪真空腔,通过离子透镜聚焦到质量分析器进行质量分析,并由电子倍增器等检测器接收,最后经数据处理系统进行处理及输出。

漂移管反应区末端产物离子  $\text{RH}^+$  的浓度可表示为:

$$[\text{RH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 (1 - e^{-k[\text{R}]t}) \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{R}]kt \quad (7)$$

其中,  $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$  表示没有加入待测物 R 时  $\text{H}_3\text{O}^+$  的离子浓度;  $k$  为试剂离子  $\text{H}_3\text{O}^+$  与待测物分子 R 发生质子转移反应的反应速率常数;  $t$  为反应时间,即  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子通过反应区的平均时间。如果只有痕量待测物 R 与  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生质子转移反应,则 R 浓度很小,且  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子浓度几乎不变,即  $[\text{R}] \ll [\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 = \text{常数}$ 。

$$[\text{R}] = \frac{[\text{RH}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]kt} = \frac{i(\text{RH}^+)}{i(\text{H}_3\text{O}^+)kt} \quad (8)$$

$i(\text{RH}^+)$  与  $i(\text{H}_3\text{O}^+)$  的比值可由检测系统测得,  $i(\text{RH}^+)$  和  $i(\text{H}_3\text{O}^+)$  又分别与  $[\text{RH}^+]$  和  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  成比例;  $t$  为反应时间,可测;  $k$  为质子转移反应速率常数,可由文献查阅得到<sup>[4]</sup>,也可通过式(4)计算而得。这样等式(8)右边所有的量都是可测或计算可得的,由此可计算出待测物 R 的浓度。提高质子转移反应的转移效率(即提高单位浓度 R 中  $\text{RH}^+$  离子产率)可提高检测灵敏度。质子转移效率的提高有以下两种方式:一是增强  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子浓度;二是直接采用空气作载气,不使用缓冲气体稀释待测物 R。

PTR-MS 中,离子在漂移管内的迁移扩散非常类似于离子迁移率谱仪(IMS)。IMS 根据离子在漂移管内迁移率的不同而实现样品的分离。而 PTR-MS 中的漂移管只是试剂离子与样品分子发生质子转移反应并使之离子化的场所。IMS 仪器运行于常压状态下,而 PTR-MS 需要在真空条件下运行。

### 3 PTR-MS 仪器进展与应用研究

与常规的检测 VOCs 的气相色谱与质谱联用技术(GC-MS)相比,PTR-MS 具有测量速度快、灵敏度高、绝对量测量不需要定标、无需复杂的样品前处理等优点。近年来,PTR-MS 技术得到了迅速发展,包括与离子阱、线性离子阱、三级串联四级杆及飞行时间质量分析器的结合,新型电离源的开发,以及其在大气质量检测、食品领域、医学研究方面等的应用。

#### 3.1 进样系统

样品从进样系统进入漂移管,与其内的  $\text{H}_3\text{O}^+$  发生质子转移反应。在进样系统的设计上要求其能够为系统提供恒定流速的样品气体,以及尽可能降低 VOCs 的丢失。进样系统的制造材料一般有硅钢、全氟烷氧基树脂(PFA)及聚四氟乙烯(PTFE)等。普通 PTR-MS 仪主要检测气体样品,而对于液体和固体样品,只能检测其上方的挥发物而不能对其本身进行直接检测。Alexander 等首次提出膜进样技术与 PTR-MS 技术的结合使得液体样品的直接测量成为可能<sup>[5]</sup>。他们使用甲基硅氧烷树脂(PDMS),测定了多种 VOCs 在 PDMS 膜中的扩散系数,同时测得乙醇、苯及二甲亚砜的检出限为  $10^{-9}$  (V/V),甚至  $10^{-10}$  (V/V)。由于样品透过膜需要一定的时间,故此技术延长了系统的响应时间。Herbig 等提出了呼气末端缓冲(Buffered end-tidal)在线进样技术,主要用于呼吸气的分析<sup>[6]</sup>。将一口呼出气体吹入定制的管内时,缓冲了呼气末端部分。这种进样方式延长了进样时间,提高了信号质量,缩短了每个样品的测量时间,减少由于过度换气造成的风险。Kameyama 等研制了平衡器进样质子转移反应质谱(EI-PTR-MS),平衡器进样的使用使得 PTR-MS 可用于检测溶解在海水中的 VOCs<sup>[7]</sup>。最近 Jürschik 等开发了一种水溶液直接注射(DAI)进样系统,这种进样系统的使用使得 PTR-MS 可用于水样中痕量 VOCs 的直接测量<sup>[8]</sup>。他们采用 DAI-PTR-MS 测量水样中痕量 VOCs,只需  $100 \mu\text{L}$  的进

样量,就可得到 20 s 的响应时间及  $10^{-10}$  (m/m) 的检出限。

### 3.2 电离源

在 PTR-MS 中,电离源的作用是产生试剂离子  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。其中,最常使用的是空心阴极放电源。圆柱形空心结构为阴极,其轴向区域为阴极辉光。阴极辉光是一个接近无场的圆柱形区域,其电势接近阳极电势。当两极之间施加几百伏特电压时,将产生辉光放电,产生的高能电子(数百 eV)与中性气体分子碰撞并使之电离,产生的初始离子。这些初始离子会与空心阴极管内的中性气体分子发生碰撞产生二次或三次离子。最终它们扩散至无场阴极辉光的边缘并穿过阴极势降。这时,获得足够能量的离子与金属阴极板碰撞释放二次电子。产生的二次电子由阴极势降所吸引,并获得几百 eV 的能量。这使得它们发生更多的碰撞电离,得到较高密度( $10^{10} \sim 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ )的等离子体。电子与  $\text{H}_2\text{O}$  碰撞产生的离子多数为  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,还有少数为  $\text{O}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}^+$  等离子。这些离子在放电区下流的 SD 区域(Source drift section)会与  $\text{H}_2\text{O}$  分子发生反应形成  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。最终,进入漂移管前的  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子的纯度约为 99.5%,离子检测系统检测到的  $\text{H}_3\text{O}^+$  的典型计数率为  $10^5 \text{ counts/s}$ [2]。

电子轰击电离源也可用作 PTR-MS 的电离源[9],此电离源的构造类似于漂移管并位于漂移管的臂侧上。灯丝加热放电产生的电子轰击中性气体分子并使之电离。电子在电场的作用下向灯丝正下方几 mm 处的栅极移动。电子轰击产生一系列的离子在灯丝下方经离子-分子反应生成  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。当所加电压为 20 V 时得到的  $\text{H}_3\text{O}^+$  密度最大,约  $5 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ counts/s}$ 。

Inomata 等报道了一种平面电极直流放电源(d. c.)[10]。这种电离源与空心阴极放电源类似,同样由初级放电区及短流动管区组成。但其用  $12 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$  的毛细管将初级放电区与短流动管区分开,这样既确保了电离源放电限制在初级放电区内进行,又防止了由于分析物的回流而产生的干扰离子。然而平面电极直流放电源产生的  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子流比空心阴极放电源低一个数量级。

Hanson 等[11]报道了一种与空心阴极放电大相径庭的放射性电离源。它采用低级别  $\alpha$  粒子辐射体  $^{241}\text{Am}$ ,发射  $\alpha$  粒子,作用在水分子上产生  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。 $^{241}\text{Am}$  沉积在不锈钢小圆柱体内的金属条上。用这种电离源产生的离子流稳定,不需额外的电流且杂离子的污染小。但由于放射性物质的应用使其存在安全隐患。他们还研制了一种基于循环辉光放电的质子转移反应质谱仪[12]。这是一种亚辉光放电形式,工作电流为  $50 \sim 100 \mu\text{A}$  且其工作电压随电流的增加而减少。这种电离源需水蒸汽量小,从而使得进入漂移管的水分子明显减少,极大地减少了水团簇离子的形成,同时它还能获得较高的检测灵敏度。

本实验室提出了微波诱导等离子体电离源,利用水对微波能有强烈吸收这一特性对水分子进行电离,产生  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子。

### 3.3 质量分析器

虽然四级杆质量分析器以其良好的定量分析及高检测灵敏度常被用于 PTR-MS 仪器中,但其它类型的质量分析器(如离子阱、线性离子阱、三重四级杆、飞行时间质量分析器等)也有一定的应用,且这些类型质量分析器的使用在同质异位素的辨别上有很大的优势。

2003 年,Prazeller 等首次将离子阱系统应用到 PTR-MS 技术中,建立了质子转移反应离子阱质谱(PTR-IT-MS)技术[13]。他们指出采用离子阱有两优点:(1)离子阱的设计方面,离子阱由两个端电极和一个环电极组成,端电极加上千赫兹(kHz)电压,环电极上加有射频电压(RF)并形成阱电场。漂移管末端所有离子(包括  $\text{H}_3\text{O}^+$  及各种 VOCs 离子)全部注入离子阱内并在阱电场的作用下储存于阱内。通过逐渐提高环电极的射频电压,离子按质量从小到大的顺序依次被释放出离子阱,再被检测器收集检测。相对于累积时间而言离子检测时间相对较短,故其具有高占空比(大于 90%)。(2)离子阱提供了一种串联质谱(MS/MS)分析技术,离子可在离子阱内发生碰撞诱导解离反应,提供更多的离子信息,便于物质的鉴定。这种技术能够辨别有机物的同质异位素。采用三重四级杆滤质器[14]及线性离子阱[15]也能达到类似离子阱的效果。线性离子阱具有比圆柱形离子阱更好的离子捕获效率,理论上,质子转移反应线性离子阱质谱(PTR-LIT-MS)检测灵敏度高于 PTR-IT-MS[14]。

尽管离子阱能通过碰撞诱导解离技术实现有机物同质异位素的区分,但它的灵敏度不及四级杆滤质器。Warneke 等引入优级泵,精密设计的具有良好的聚焦、导入功能的四棱镜系统建立了新型的

PTR-IT-MS 仪,并采用了两个阶段数据积累过程,达到  $5 \times 10^{-10}$  (V/V) 的检测灵敏度<sup>[16]</sup>,已经非常接近了 PTR-QMS 的检测灵敏度。PTR-IT-MS 还具有两个潜在优势:PTR-IT-MS 仪的漂移管可在较高的压力下工作从而提高检测灵敏度;离子阱内的质子转移反应可用于同质异位素的区分<sup>[17]</sup>。较高的漂移管压力会降低 E/N 的值从而增加了团簇离子的形成,形成的团簇离子可在离子阱内解离,不会造成其它影响。质子亲和势比试剂低的 VOCs 留在离子阱内,而质子亲和势高于试剂的 VOCs 则与试剂离子发生质子转移反应。这种离子阱内的质子转移反应在某种特定的条件下将比碰撞诱导解离更有选择性。

Blake 首次采用飞行时间质量分析器建立了质子转移反应飞行时间质谱仪(PTR-TOFMS)<sup>[18]</sup>。漂移管末端的离子首先经棱镜会聚成束后进入背面板与提取栅极之间,此时提取栅极上的电势将迅速发生改变,而后离子束在电场作用下进入飞行区,在飞行区内自由漂移经反射极反射至微通道板(MCP)检测器。由于离子质量不同,从电场获得的加速度不同。质量小的离子比质量大的离子具有较高的速度,离子按质量从小到大的顺序依次到达 MCP 检测器,由此可根据离子到达检测器的时间实现对离子的辨别。PTR-TOFMS 还具有以下优势:在理论上,其不存在质量上限;多通道数据采集系统的使用,使其能够同时捕获所有质量范围内的离子进入飞行区进行检测,因此在分析混合物方面有很大的优势;反射电极的使用使得 TOF 具有比 QMS 高的质量分辨率,PTR-TOFMS 能够测量离子的精确质量从而实现了对同质异位素的区分。然而 PTR-TOFMS 的检测灵敏度不如 PTR-QMS,尽管如此,它的检出限依然可达到  $10^{-9}$ ,甚至  $10^{-12}$  (V/V) 级。至今,PTR-TOFMS 仪已经商业化,例如 Ionicon Analytik 公司生产的 PTR-TOFMS 系列:PTR-TOF 8000 具有高质量分辨率(高于 8000),且能以极快的速度完成全谱图扫描,检测限达到  $1 \times 10^{-11}$  (V/V);PTR-TOF 2000 具有较低的检出限(小于  $5 \times 10^{-12}$  (V/V))。(http://www.ptrms.com/products/ptrtofms/index.html)由于 PTR-TOFMS 无检测质量上限、采用多通道数据采集、高质量分辨率及相对较短的扫描时间,使其广泛用于多组分痕量气体的检测。

### 3.4 PTR-MS 的应用

PTR-MS 因其在检测 VOCs 方面具有快速、高灵敏度及高准确性等特点,而被广泛用于大气环境监测、植物学研究、医学研究及食品监控等领域。

Filella 等采用 PTR-MS 检测巴塞罗那近郊 VOCs 随日、周和季节的变化规律<sup>[19]</sup>。检测到的 VOCs 包括甲醛、乙醛、甲醇和异戊二烯等,发现它们的变化规律和光化学反应、气象环境相符合。PTR-MS 广泛应用于室外大气的测量(包括陆地监测站、轮船及飞机等领域),及城市、地区和室内空气质量检测。

PTR-MS 可用于植物叶片散发出 VOCs 的检测。植物叶片会散发出多种 VOCs(如异戊二烯类、单贴类等),在植物的生理机能方面扮演着重要的角色,如抗高温、抗辐射、抗氧化压力,食草动物阻碍剂,花粉传播吸引剂,抗微生物,植物间沟通线索等等。PTR-MS 曾用于阿拉斯加云杉散发 VOCs 情况的调查<sup>[20]</sup>,光暗转换瞬间灰杨树散发 VOCs 的研究<sup>[21]</sup>等。

PTR-MS 可以检测分析食品散发出 VOCs 的成分,根据成分之间的差异来区分原料相同而制造过程和制造工艺不同的同类食品。van Ruth 等利用 PTR-MS 和 GC-MS,检测了 13 种品牌的婴儿配方奶粉<sup>[22]</sup>。结果发现,各种奶粉挥发出来的 VOCs 的种类随品牌、类型和物理状态的不同而不同,乙醛、丙酮和 2-丁酮在多数奶粉中都有很高的比重。通过 PTR-MS 与其它分析手段(品尝专家的感觉分析)相配合比较,可以找出 VOCs 和食品的气味和味道之间的关系。Biasioli 等分析了不同橙汁的成分,分析结果显示,对于专家不能区分的两种橙汁,PTR-MS 能够容易地区分开<sup>[23]</sup>。Jaksch 等比较了臭氧保存与一般保存条件下猪肉散发出的 VOCs,利用甲硫醚作为指示物质,监测了细菌随时间变化的生长情况<sup>[24]</sup>。结果发现在臭氧保存条件下测得猪肉散发出 VOCs 的浓度远低于一般保存条件下 VOCs 的浓度,说明臭氧可以延长食品的保存时间。

PTR-MS 技术出现的早期就被用于生理及医学领域的分析和检测,人体散发出的 VOCs 成分可反映人体的新陈代谢状况。呼吸气中异戊二烯的含量与血液胆固醇水平有关<sup>[25]</sup>。实验发现,肾病末期病人呼吸气中异戊二烯含量比正常人高<sup>[26]</sup>。PTR-MS 还可用于医院手术室、术后监护病房麻醉剂残留含量的检测<sup>[27]</sup>,及医疗器械质量的控制<sup>[28]</sup>。

Whyte 等的研究表明 PTR-MS 可用于火灾调查中侦测是否使用助燃剂<sup>[29]</sup>。传统的检测方法是用活性炭富集事发现场的物质,然后带回实验室用 GC-MS 分析其成分。而采用 PTR-MS 可现场快速检测助燃剂的存在与否。PTR-MS 还有可能用于药物化学武器(CWAs)如芥子气、甲氟磷酸异丙酯等的鉴定及定量分析<sup>[30]</sup>。研究表明,PTR-MS 对这类物质具有高灵敏度检测潜能。

以上简要介绍了 PTR-MS 在大气环境监测、植物学研究、医学研究及食品监控等领域的应用,更详尽的描述可参见文献[1,3,31,32]。

## 4 国内研究与进展

中国科学院安徽光学精密机械研究所储焰南研究组在 2008 年报道了其自行设计研制的 PTR-MS 装置。此 PTR-MS 装置结合辉光放电及四级杆质量分析器,得到  $1 \times 10^{-8}$  (V/V) 检出限及 3 个数量级的线性动态范围<sup>[33]</sup>。利用其自制的 PTR-MS 仪,结合洗提池技术动态检测了芳香族化合物的亨利常数<sup>[34]</sup>。实验表明,利用 PTR-MS 测量物质的亨利常数是可行及有效的,且利用 PTR-MS 测量物质的亨利常数比常规方法更为简便快捷。在接下来的工作中,PTR-MS 还用于检测爆炸品三过氧化三丙酮(TATP)的含量<sup>[35]</sup>。PTR-MS 因其响应速度快、灵敏度高及不需样品前处理过程而具有现场侦测爆炸性物质的潜能。正常的 E/N 值不能使 TATP 离子化,而当 E/N 值降至 50 Td, TATP 将发生离子化产生  $[TATP+H]^+$ ,若采用  $NH_4^+$  作反应试剂则在 100 Td 下就能使 TATP 发生离子化产生  $[TATP+NH_4]^+$ 。PTR-MS 还用于医疗器械中溶剂使用的控制,特别是聚氯乙烯(PVC)塑料器材中粘合剂环己酮的超标使用的监测<sup>[28]</sup>。他们还研制了热解吸萃取质子转移反应质谱仪(TDE-PTR-MS)并用其快速检测了一次性医疗器械残留溶剂及杀菌剂<sup>[36]</sup>。

台湾中央研究院研制了激光解吸质子转移反应质谱(LD-PTR-MS)<sup>[37]</sup>。此技术使得 PTR-MS 技术突破其原有的检测范围,可检测难挥发性的固体样品。固体样品经激光解吸后进入具有高密度质子给予体的漂移管内发生质子化。LD-PTR 不仅可检测在 MALDI 中呈中性的物质,还可使低质子亲和势化合物质子化。本实验室提出了一种新型的基于微波诱导等离子体放电的质子转移反应离子化源<sup>[38]</sup>。在常规使用微波等离子体放电离子化待测物时通常要设法解决水蒸气存在的污染问题。而此新型离子化源正好利用了水分子对微波波段能量的强烈吸收作用,产生具有较高密度的  $H_3O^+$  离子。这是一种无极放电源,无电极放电避免了由电极溅射所产生的“污染”离子获得高纯度  $H_3O^+$  离子,并且延长了电离源的使用寿命。与常用离子源相比,微波诱导等离子体源能够获得更高密度及纯度的  $H_3O^+$  离子。高密度的  $H_3O^+$  离子能够获得高密度的产物离子  $RH^+$ ,并能够提高仪器的检测灵敏度。除此之外,此电离源还具有以下特点:(1)工作功率低,一般可在几瓦至几十瓦条件下工作,能量消耗小;(2)所选的微波诱导等离子体电离源结构简单且具可拆卸性,可以在不破坏系统真空度的条件下进行拆卸与安装,拆卸安装过程简单、方便;(3)此微波诱导等离子体电离源体积小,重量轻且工作效率高,在实现现场在线监测及仪器小型化方面具有很大的优势。本文所指的微波诱导等离子体源既包括了金钦汉教授所提出的微波等离子体炬(MPT),还包括了谐振腔式等各种的微波诱导等离子体源形式<sup>[38]</sup>。

## 5 结论与展望

PTR-MS 是一种快速、高灵敏度、简捷的定性定量分析技术,主要用于 VOCs 的检测。近年来,PTR-MS 发展迅速,二阶段质子化方式的设计<sup>[39]</sup>,反应试剂可转换技术<sup>[40]</sup>,三重串联四级杆、离子阱、飞行时间质量分析器的采用,以及与 GC 的联用为 PTR-MS 技术提供了多种同质异位素辨别方法。膜进样技术、水溶液直接进样、平衡器进样及 LD-PTR-MS 的研制使 PTR-MS 突破其原先只能检测气体样品的限制,可应用于液体和固体样品的检测。但其在液体、固体样品的检测应用还处于起步阶段,仍需进一步完善。随着 PTR-MS 技术的发展,它将更广泛应用于环境监测、植物学研究、医药及医学诊断、食品质量控制等领域。

## Reference

- 1 Lindinger W, Hansel A, Jordan A. *Int. J. Mass Spectrom.*, **1998**, 173(3): 191~241
- 2 Hansel A, Jordan A, Holzinger R, Prazeller P, Vogel W, Lindinger W. *Int. J. Mass Spectrom.*, **1995**, 149: 609~619
- 3 de Gouw J, Warneke C. *Mass Spectrom. Rev.*, **2007**, 26(2): 223~257
- 4 Ikezoe Y, Matsuoka S, A. *Viggiano. Maruzen Company, Ltd., Tokyo*, **1987**
- 5 Alexander M, Boscaini E, Lindinger W, Mark T D. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223(1-3): 763~770
- 6 Herbig J, Titzmann T, Beauchamp J, Kohl I, Hansel A. *J. Breath Res.*, **2008**, 2(3): 037008
- 7 Kameyama S, Tanimoto H, Inomata S, Tsunogai U, Ooki A, Takeda S, Obata H, Tsuda A, Uematsu M. *Mar. Chem.*, **2010**, 122(1-4): 59~73
- 8 Jürschik S, Tani A, Sulzer P, Haidacher S, Jordan A, Schottkowsky R, Hartungen E, Hanel G, Seehauser H, Märk L, Märk T D. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 289(2-3): 173~176
- 9 de Gouw J A, Howard C J, Custer T G, Baker B M, Fall R. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, 34(12): 2640~2648
- 10 Inomata S, Tanimoto H, Aoki N, Hirokawa J, Sadanaga Y. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2006**, 20(6): 1025~1029
- 11 Hanson D R, Greenberg J, Henry B E, Kosciuch E. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223(1-3): 507~518
- 12 Hanson D R, Koppes M, Stoffers A, Harsdorf R, Edelen K. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2009**, 282(1-2): 28~37
- 13 Prazeller P, Palmer P T, Boscaini E, Jobson T, Alexander M. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2003**, 17(14): 1593~1599
- 14 Muller M, Mielke L H, Breitenlechner M, McLuckey S A, Shepson P B, Wisthaler A, Hansel A. *Atmos. Meas. Tech.*, **2009**, 2(2): 703~712
- 15 Mielke L H, Erickson D E, McLuckey S A, Muller M, Wisthaler A, Hansel A, Shepson P B. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(21): 8171~8177
- 16 Warneke C, de Gouw J A, Lovejoy E R, Murphy P C, Kuster W C, Fall R. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2005**, 16(8): 1316~1324
- 17 Warneke C, Rosen S, Lovejoy E R, de Gouw J A, Fall R. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2004**, 18(1): 133~134
- 18 Blake R S, Whyte C, Hughes C O, Ellis A M, Monks P S. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(13): 3841~3845
- 19 Filella I, Penuelas J. *J. Atoms. Chem.*, **2006**, 54(2): 189~201
- 20 Forkel R, Klemm O, Graus M, Rappengluck B, Stockwell W R, Grabmer W, Held A, Hansel A, Steinbrecher R. *Atmos. Environ.*, **2006**, 40: S28~S42
- 21 Graus M, Schnitzler J P, Hansel A, Cojocariu C, Rennenberg H, Wisthaler A, Kreuzwieser J. *Plant. Physiol.*, **2004**, 135(4): 1967~1975
- 22 Van Ruth S M, Floris V, Fayoux S. *Food Chem.*, **2006**, 98(2): 343~350
- 23 Biasioli F, Gasperi F, Aprea E, Colato L, Boscaini E, Mark T D. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2003**, 223(1-3): 343~353
- 24 Jaksch D, Margesin R, Mikoviny T, Skalny J D, Hartungen E, Schinner F, Mason N J, Mark T D. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2004**, 239(2-3): 209~214
- 25 Karl T, Prazeller P, Mayr D, Jordan A, Rieder J, Fall R, Lindinger W. *J. Appl. Phys.*, **2001**, 91(2): 762~770
- 26 Lirk P, Bodrogi F, Raifer H, Greiner K, Ulmer H, Rieder J. *Nephrol. Dial. Transpl.*, **2003**, 18(5): 937~941
- 27 Rieder J, Prazeller P, Boehler M, Lirk P, Lindinger W, Amann A. *Anesth. Analg.*, **2001**, 92(2): 389~392
- 28 Wang Y J, Han H Y, Shen C Y, Li J Q, Wang H M, Chu Y N. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2009**, 50(2): 252~256
- 29 Whyte C, Wyche K P, Kholia M, Ellis A M, Monks P S. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2007**, 263(2-3): 222~232
- 30 Cordell R L, Willis K A, Wyche K P, Blake R S, Ellis A M, Monks P S. *Anal. Chem.*, **2007**, 79(21): 8359~8366
- 31 JIN Shun-Ping, LI Jian-Quan, HAN Hai-Yan, WANG Hong-Mei, CHU Yan-Nan, ZHOU Shi-Kang(金顺平, 李建权, 韩海燕, 王鸿梅, 储焰南, 周士康). *Prog. Chem. (化学进展)*, **2007**, 19(6): 996~1006

- 32 Blake R S, Monks P S, Ellis A M. *Chem. Rev.*, **2009**, 109(3): 861~896
- 33 LI Jian-Quan, SHEN Cheng-Yin, WANG Hong-Mei, HAN Hai-Yan, ZHAO Pei-Chao, XU Guo-Hua, JIANG Hai-He, CHU Yan-Nan(李建权, 沈成银, 王鸿梅, 韩海燕, 赵培超, 徐国华, 江海河, 储焰南). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(1): 132~136
- 34 Li J Q, Shen C Y, Wang H M, Han H Y, Zheng P C, Xu G H, Jiang H H, Chu Y N. *Acta Phys-chim. Sin.*, **2008**, 24(4): 705~708
- 35 Shen C Y, Li J Q, Han H Y, Wang H M, Jiang H H, Chu Y N. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2009**, 285(1-2): 100~103
- 36 Wang Y, Shen C, Li J, Wang H, Wang H, Jiang H, Chu Y. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **2011**, 55(5): 1213~1217
- 37 Liang C-W, Lee Y T, Chen C-H, Wang Y-S. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 291(1-2): 61~66
- 38 DUAN Yi-Xiang, ZHAN Xue-Fang(段忆翔, 詹雪芳). *China Patent*, (中国专利)ZL201120014787.9, **2011**
- 39 Inomata S, Tanimoto H. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2008**, 19(3): 325~331
- 40 Jordan A, Haidacher S, Hanel G, Hartungen E, Herbig J, Märk L, Schottkowsky R, Seehauser H, Sulzer P, Märk T D. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2009**, 286(1): 32~38

## Proton Transfer Reaction–Mass Spectrometry for On-line Analysis of Trace Volatile Organic Compounds

ZHAN Xue-Fang<sup>1</sup>, DUAN Yi-Xiang<sup>\*1,2</sup>

(College of Chemistry<sup>1</sup>, Research Center of Analytical Instrumentation<sup>2</sup>, Sichuan University, Chengdu 610064)

**Abstract** Proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS) is a technique developed almost exclusively for the detection of volatile organic compounds (VOCs). By using  $\text{H}_3\text{O}^+$  as the reacting agent, proton transfer reaction with proton acceptor VOCs can be obtained. Most of the common inorganic constituents of air possess proton affinities lower than that of  $\text{H}_2\text{O}$  and, therefore, can not react with  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Consequently, PTR-MS can be used to detect trace VOCs in the environment at atmospheric conditions without interference from air. Compared to gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), PTR-MS has some significant advantages such as fast response time, high sensitivity, absolute measurements, and simple preparation for samples, thus making it the preferred method for VOC detection. In this review, we briefly introduced the principles and apparatus of PTR-MS. Moreover, we also discussed the development of PTR-MS, with special focus on domestic PTR-MS, and gave some typical example applications of PTR-MS in the fields of environmental science, food, and medical diagnostics.

**Keywords** Proton transfer reaction; Mass spectrometry; Volatile organic compounds; Review

(Received 1 July 2011; accepted 20 August 2011)