

# PTR-MS

## Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer

Analyseur gazeux ultra-sensible pour la mesure en temps réel de composés organiques volatils (COV)

### Applications

- Etude et surveillance de la qualité de l'air extérieur et intérieur
- Mesures de flux d'émission ou de déposition de COVs biogéniques (Eddy covariance)
- Alimentaire, arômes & odeurs
- Suivi des procédés industriels / bioprocédés
- Suivi de combustion / émissions automobiles

### Informations principales

- Meilleures limites de détection du marché : LOD < 1 pptv
- Pas de préparation / traitement de l'échantillon (échantillonnage direct dans l'air ambiant)
- Quantification absolue des COVs en temps réel
- Ionisation chimique douce et efficace par réaction de transfert de proton avec la possibilité de sélectionner l'ion réactif ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NO}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Kr}^+$ ,  $\text{Xe}^+$ )
- Utilisation de terrain ou en laboratoire
- Robuste, fiable et faible coût de fonctionnement



## Le transfert de protons au service du PTR-MS

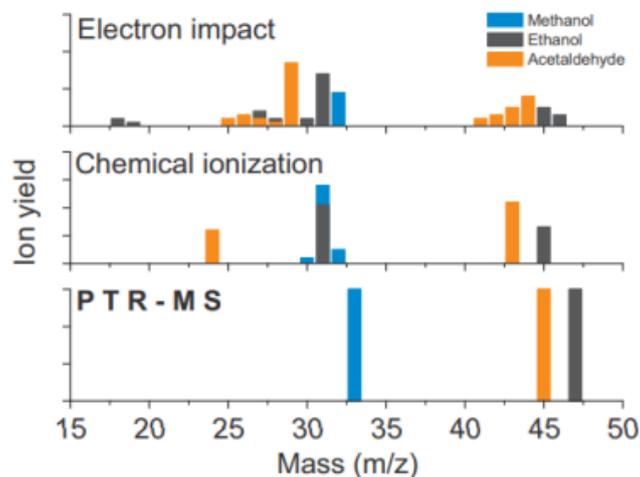
Le PTR-MS permet la détection simultanée en temps réel, la surveillance et la quantification de composés organiques volatils (COVs) tels que l'acétone, l'acétaldéhyde, le méthanol, l'éthanol, le benzène, le toluène, le xylène et bien d'autres composés présents dans l'air. Ces instruments considérés aujourd'hui comme la référence du marché, commercialisés par la société IONICON et distribués par ADDAIR, sont connus pour leurs sensibilités exceptionnelles et leurs limites de détection les plus basses du marché avec des LODs de l'ordre du pptv.

- Source d'ions

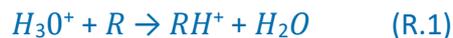
Une lampe à cathode creuse génère les ions  $H_3O^+$  avec une pureté très élevée (> 99.5 %) qui rencontrent ensuite les composés d'intérêt au niveau du drift tube. C'est l'étape où les COV vont acquérir leur charge positive et pouvoir être détectés.

- Ionisation des COV

Tout l'intérêt des PTR-MS repose sur son principe d'ionisation douce. Au contraire des ionisations électroniques plus classiques, l'ionisation par transfert de protons possède l'avantage de préserver l'intégrité structurale des molécules ce qui limite leur fragmentation et facilite ainsi l'interprétation des spectres de masse et la quantification.



Le principe fondamental des instruments PTR-MS repose sur le transfert de protons :



où R représente les composés gazeux d'intérêt. Dans l'air ambiant, la très vaste majorité des COV possède une affinité protonique (AP) supérieure à celle de l'eau ( $AP_{H_2O} = 691 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), ce qui rend cette technique extrêmement efficace pour leur détection.

Au contraire, les principaux constituants de l'air ne sont pas détectés du fait de leur AP inférieure à celle de l'eau. Cette particularité limite les interférences liées à ces molécules présentes en abondance. Dans

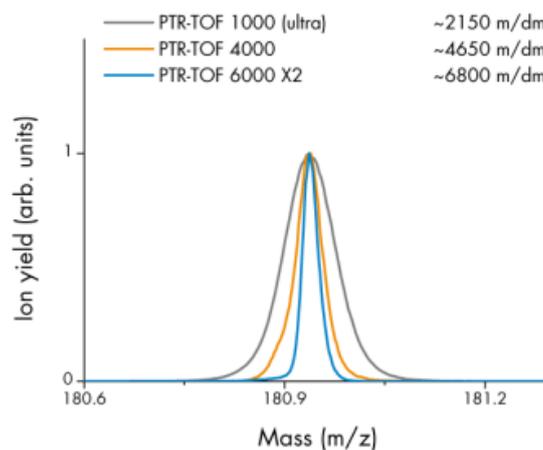
son fonctionnement habituel, le PTR-MS ne requiert pas l'utilisation d'un cylindre de gaz, l'eau utilisée pour la génération des ions primaires se trouvant dans un réservoir à l'intérieur de l'instrument.

## Analyseur à temps de vol (ToF)

Une fois ionisés, les composés d'intérêt vont être séparés selon leur masse au sein de l'analyseur. Cette séparation se fait selon le temps de vol des ions au travers de l'analyseur, de manière analogue à une course sur circuit : Le trajet et l'accélération étant les mêmes pour tous les ions, plus ils ont une masse élevée, plus ils vont mettre de temps à franchir la ligne d'arrivée.



Les composés ionisés vont parcourir un trajet avec la même énergie cinétique, et seule leur masse permettra de les séparer. Les composés les plus lourds vont donc mettre plus de temps à parcourir l'analyseur que les composés légers. A chaque extraction, tout un spectre de masse est mesuré en même temps. La performance de la séparation est ce que l'on appelle la résolution massique. Avec les analyseurs à temps de vol, cette résolution en masse est suffisamment haute pour les composés isobariques.



Comme le montre la figure ci-dessus, plus la résolution en masse est élevée, plus le pic est étroit, permettant de séparer sans ambiguïté plusieurs composés de masses proches. La résolution massique peut atteindre 6000 pour certains analyseurs à temps de vol, voire plus de 10000 pour le PTR-ToF-MS 10000 X2.

## Une quantification en direct

Dans le drift tube, le processus d'ionisation décrit par l'équation (R.1) peut se traduire mathématiquement par l'égalité suivante :

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 \cdot (1 - e^{-k[R]t}) \quad (E. 1)$$

où  $[RH^+]$  et  $[H_3O^+]_0$  sont respectivement les concentrations des composés d'intérêt et des ions primaires,  $k$  est la constante de réaction entre  $H_3O^+$  et  $R$ , et  $t$  le temps de réaction à l'intérieur du drift tube, c'est-à-dire le temps que passent les ions dans cette partie de l'instrument.

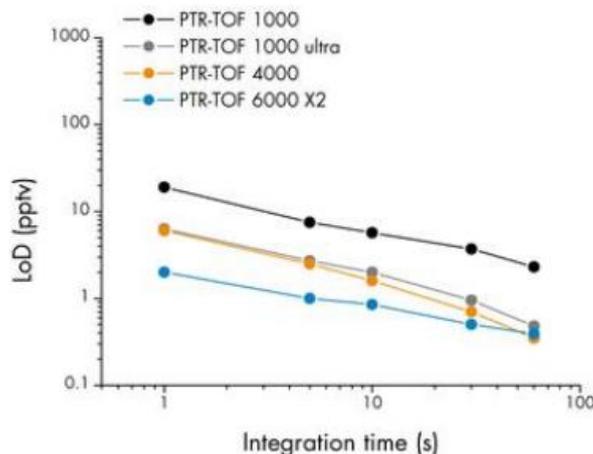
Cette équation (E.1) peut être simplifiée si l'on considère que la quantité d'ions  $H_3O^+$  est beaucoup plus importante que la quantité d'ions  $RH^+$ . On obtient donc l'équation (E.2) suivante :

$$[RH^+] \approx [H_3O^+]_0 \cdot [R]kt \quad (E. 2)$$

La constante de réaction  $k$  est une valeur que l'on peut retrouver dans la littérature, et dépend du composé que l'on veut mesurer. Si cette valeur n'est pas connue, le logiciel prend une valeur par défaut de  $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , qui est une valeur offrant le meilleur compromis et limitant les erreurs de quantification à environ 30%. Le temps de réaction  $t$  est également connue, et dépend notamment des paramètres de pression, de température, et des potentiels électriques dans le drift tube.

$$[Concentration]_{ppbv} = C \cdot \frac{[RH^+]}{[H_3O^+]} \quad (E. 3)$$

Connaissant toutes ces variables, il est possible de déterminer la concentration du composé d'intérêt sans calibration multipoints au préalable, grâce à l'équation (E.3),  $C$  étant un facteur incluant  $k$ ,  $t$ , le facteur de transmission et un facteur de conversion d'unités. Il est nécessaire de connaître l'efficacité de transmission, qui dépend de l'instrument, en mesurant un standard de concentration connue.



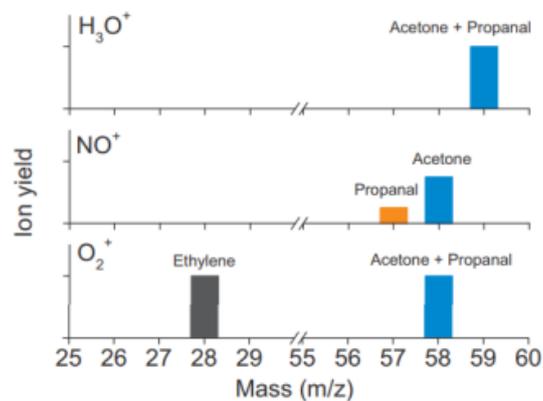
Bien sûr, il est également possible de réaliser une quantification plus précise en étalonnant l'appareil pour des composés spécifiques, si les standards sont disponibles dans le commerce. Cependant, qu'il s'agisse d'une quantification directe ou a posteriori, la sensibilité de l'appareil est une composante primordiale. Celle-ci va dépendre de l'efficacité de transmission des ions de leur ionisation jusqu'au détecteur, et également du temps d'intégration. A titre d'exemple, pour un temps d'intégration de 1 minute, une limite de détection inférieure au ppt est atteinte avec la majorité des PTR-ToF-MS.

## SRI-MS, c'est quoi ?

Si l'ionisation par les ions hydronium est utile pour détecter la majorité des COV, il existe certaines applications qui requièrent un mode d'ionisation différent. Ceci est possible de manière simple et rapide sans changer la configuration de votre instrument grâce à la technologie SRI-MS.

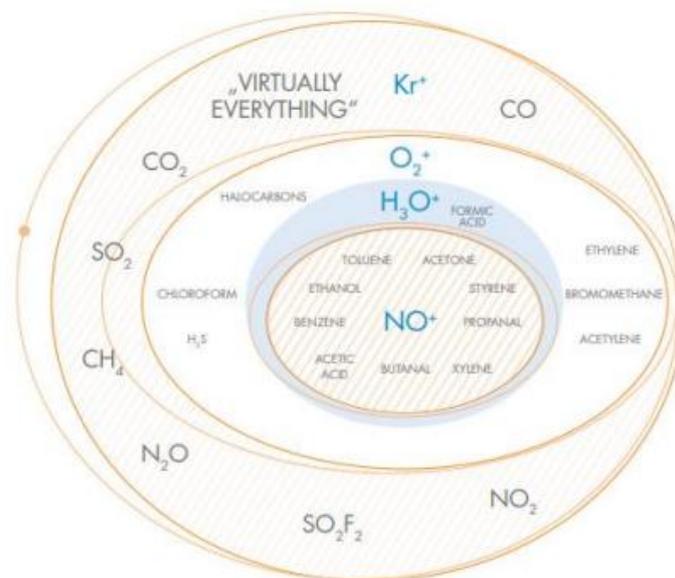
- SRI

Il est donc possible de basculer entre le mode  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{NO}^+$  (SRI) en quelques secondes. Ainsi, certains composés ayant une AP inférieure à celle de l'eau peuvent maintenant être détectés. Par ailleurs, il est également possible de séparer certains isomères (ex : aldéhydes et cétones) qui réagissent différemment suivant le mode d'ionisation.



- SRI+

Avec cette technologie, votre PTR-MS se transforme en analyseur de gaz quasi-universel. SRI+ signifie que les ions  $\text{Kr}^+$  et  $\text{Xe}^+$  s'ajoutent aux possibilités d'ionisation, étendant ainsi la gamme des composés mesurables par PTR-MS à des constituants qui ne sont normalement pas détectables par transfert de protons, comme  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  etc.



Tous les ions réactifs peuvent être produits sélectivement via le logiciel de contrôle, en changeant simplement les paramètres électriques et fluidiques de la source qui sont pré-enregistrés dans le logiciel. Ainsi, aucun filtre de masse n'est nécessaire.

## Améliorez votre PTR-MS

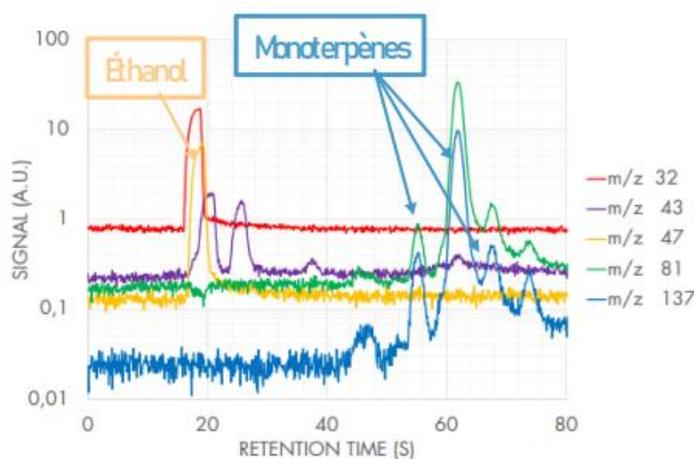
Une série d'options est disponible lors de l'achat de votre PTR-MS, mais il est également possible de les ajouter pour améliorer votre instrument par la suite.

- PerMasCal : Pour une calibration en masse en continu

Les analyseurs ToF mesurant un temps de vol, il est nécessaire de calibrer régulièrement l'instrument afin que celui-ci attribue le bon temps de vol à la bonne masse. En règle générale, ceci se fait en utilisant des masses isolées qui sont toujours présentes, en concentration suffisante tout en évitant la saturation. Trouver ces masses de référence peut s'avérer difficile dans un spectre de masse complexe. La solution PerMasCal génère une concentration continue de 1,2-diodobenzène directement dans le drift tube. Ce composé, de masse  $m/z$  330 et possédant un fragment de masse  $m/z$  204, est clairement identifiable et assure une calibration en masse efficace et continue tout au long de l'acquisition et sur une gamme de masse étendue.

- Fast-GC : La séparation des isomères devient possible

Les principales méthodes de mesure des COV dans l'air ambiant reposent soit sur les méthodes chromatographiques, soit sur la spectrométrie de masse. Le Fast-GC-PTR-MS se situe à la frontière entre ces deux méthodes de détection. Avant d'être mesuré par le PTR-MS, l'échantillon passe par une colonne chromatographique retenant plus ou moins les composés selon leur polarité.



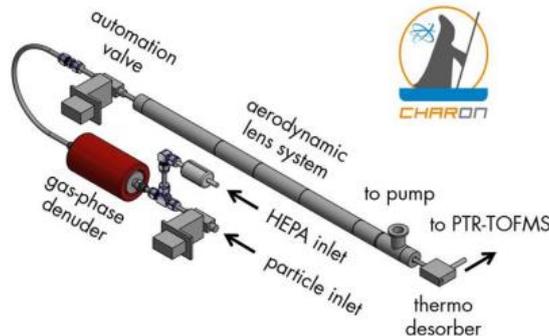
L'efficacité de séparation peut être améliorée en chauffant la colonne selon une rampe spécifiée par l'utilisateur. Les isomères (ex : xylènes, monoterpènes) sont ainsi préalablement séparés avant d'être analysés.

La fast-GC possède un autre avantage lors de la mesure de composés présents dans une matrice à haute concentration. Par exemple, la haute concentration en éthanol dans le volume de tête d'un échantillon alcoolisé peut consommer les ions primaires et rendre la quantification voire la détection impossible.

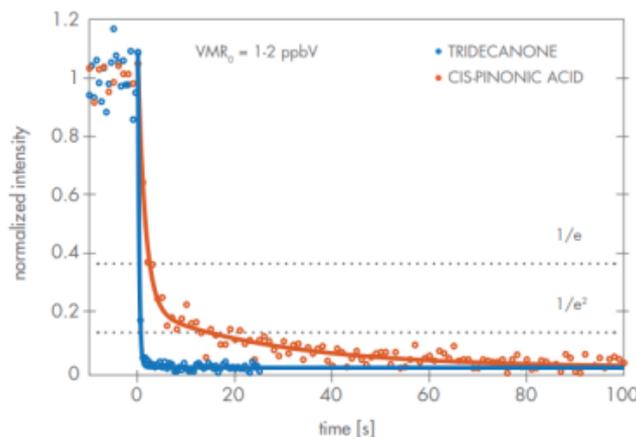
L'éthanol ( $m/z = 47$ ) ayant un court temps de rétention, celui-ci sort de la colonne chromatographique avant les COV d'intérêt, évitant toute interférence.

- CHARON : La phase particulaire n'a plus de secrets pour vous

Les PTR-MS sont des analyseurs de COV en phase gazeuse, mais grâce au système CHARON (Chemical Analysis of aeRosol ON-line), il est maintenant possible de mesurer la composition chimique des particules sub-micrométriques organiques ainsi que les particules composées d'ammonium et nitrate à des niveaux de l'ordre du  $ng/m^3$  en temps réel.



La ligne d'échantillonnage ne nécessite pas de pré-traitement. Le flux d'air entrant passe tout d'abord à l'intérieur d'un tube dénudeur éliminant la phase gazeuse avec une grande efficacité ( $> 99.999\%$ ). En parallèle, une ligne équipée d'un filtre absolu (HEPA) permet de mesurer le bruit de fond de manière séquentielle. Le flux d'aérosol est ensuite concentré puis évaporé par une unité de thermodésorption. Les COV volatilisés sont ensuite mesurés par PTR-MS. L'instrument peut être équipé d'un drift tube spécialement traité (Sulfinert) afin d'améliorer de façon extrêmement efficace la transmission des COV peu volatils (ICOV, SCOV, LCOV).



CHARON permet donc de mesurer la composition chimique de l'aérosol tout en conservant le mode d'ionisation doux de la technologie PTR-MS. Le programme de contrôle offre la possibilité de mesurer séquentiellement la phase gaz et la phase particulaire.

## Caractéristiques techniques

Modèle	PTR-ToF 1000	PTR-ToF 1000 Ultra	PTR-ToF 4000	PTR-ToF 6000 x2
Gamme de masse (amu)	1 – 10 000	1 – 10 000	1 – 10 000	1 – 10 000
Résolution (m/Δm)	> 1 500	> 1 500	> 4 000	> 6 000
Temps de réponse (ms)	< 100	< 100	< 100	< 100
Sensibilité (cps/ppb)	m/z 79	> 60	> 500	> 300
	m/z 181	> 120	> 1 000	> 600
Limite de détection	m/z 79	< 20 pptv (60 sec)	< 10 pptv (60 sec)	< 10 pptv (10 sec)
	m/z 181	< 10 pptv (60 sec)	< 5 pptv (60 sec)	< 5 pptv (60 sec)
Gamme de linéarité	10 pptv – 1 ppmv			
Gamme de débit (sccm)	50 – 800	50 – 800	50 – 800	50 – 800
Température ligne d'échantillonnage	Jusqu'à 180 °C	Jusqu'à 180 °C	Jusqu'à 180 °C	Jusqu'à 180 °C
Alimentation	100/230 V, max 1 500 W	115/230 V, max 1 500 W	100/230 V, max 1 500 W	115/230 V, max 1 500 W
Dimensions (H x L x P)	91 x 60 x 80 cm	91 x 60 x 60 cm	91 x 60 x 80 cm	91 x 60 x 87 cm
Poids	< 125 kg	129 kg	< 135 kg	149 kg