PTR-MS

Proton Transfer Reaction Mass Spectrometer
Analyseur gazeux ultra-sensible pour la mesure en temps réel de composés organiques volatils (COV)

Présentation

Le transfert de protons au service du PTR-MS

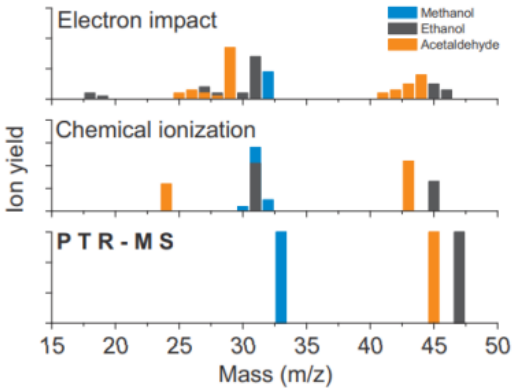
Le PTR-MS est un type de spectromètre de masse par ionisation chimique (CIMS) permettant la **détection simultanée en temps réel**, la surveillance et la quantification de composés organiques volatils (COVs) présents à l'état de **traces et d'ultratraces**. Ces instruments considérés aujourd'hui comme 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 voire inférieures.

- 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 structurelle des molécules ce qui **limite leur fragmentation** et facilite ainsi l'interprétation des spectres de masse et la quantification.

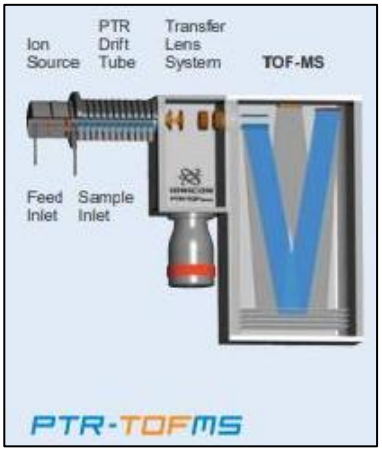


Le principe fondamental des instruments PTR-MS repose sur le transfert de protons :

$$H_3O^+ + R \rightarrow RH^+ + H_2O \qquad \text{(R.1)}$$

ADDAIR – BP70207 – 189, rue Audemars – 78530 Buc – France
www.addair.fr - +33 (0)9 86 22 20 30 – contact@addair.fr
ADDAIR SAS au capital de 11 000 € - RCS Versailles 807 494 638 00024 – APE 4618Z – TVA FR 09807494638

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 (APH2O = 691 kJ.mol-1), ce qui rend cette technique extrêmement efficace pour leur détection. Au contraire, les principaux constituants de l'air ne sont pas

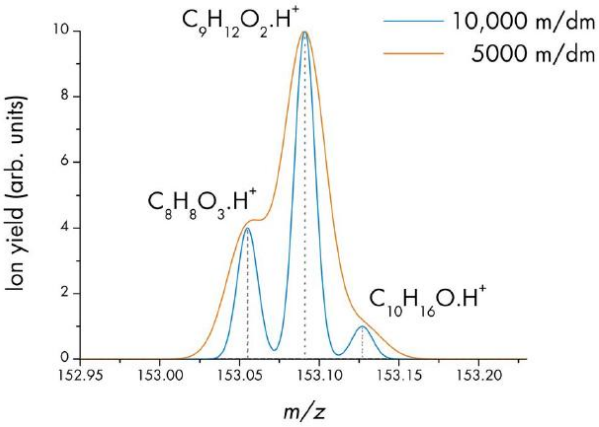


détectés du fait de leur AP inférieure à celle de l'eau. Cette particularité limite les interférences liées à ces molécules présentes en abondance. Dans son fonctionnement habituel, le PTR-MS ne requiert pas l'utilisation d'un cylindre de gaz, l'eau utilisée pour la génération des ions primaires se trouvant dans un réservoir à l'intérieur de l'instrument.

Séparation des ions par temps de vol

Une fois ionisés, les composés d'intérêt vont être séparés selon leur masse au sein de l'analyseur à temps de vol (ToF : Time of Flight).

Dans l'analyseur ToF, 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, **un spectre de masse entier est mesuré, à chaque pas de temps**. Par ailleurs, le pouvoir de séparation d'un analyseur ToF est très élevé permettant de séparer des composés de masses très proches.

Ce pouvoir de séparation est appelé **résolution en masse (m/Δm) et peut atteindre plus de 15000** pour les analyseurs à temps de vol les plus performants (cf. figure ci-dessus).

Une ionisation maitrisée et constante

Fondée il y a plus de 20 ans par les inventeurs de la spectrométrie de masse par transfert de protons, les instruments IONICON sont aujourd'hui réputés pour **leurs conditions d'ionisation parfaitement maitrisées et stables.** Ceci est resté même après l'introduction de composants radio fréquence améliorant la transmission des ions, là où d'autres fabricants de CIMS perdent cette information précieuse au prix d'une haute sensibilité. La fragmentation inconnue et variable des analytes rend impossible une comparaison des résultats avec les valeurs publiées dans la vaste littérature PTR-MS et, surtout, une quantification précise.
IONICON intègre ses guides d'ions augmentant la sensibilité d'une manière très sophistiquée, de sorte que la chimie ionique reste contrôlable. Afin de régler et de mesurer le E/N aussi facilement que dans les « drift tubes » standards, la méthode révolutionnaire TRU-E/N a fait l'objet d'un **brevet** (US 10 074 531 B2 ; EP 3309817 A1). Cela assure des **mesures reproductibles** et le plus haut niveau possible de **précision de quantification.**

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.

Il est donc possible de basculer entre le mode H_3O^+, O_2^+, NO^+ ou NH_4^+ (SRI) en quelques secondes.

- H_3O^+ : Ionisation par transfert de protons. Mode le plus courant, efficace envers la **grande majorité des COV.** Matériel nécessaire : Eau ultrapure.
- O_2^+ : Ionisation par transfert de charges. Pour la détection de **COV plus légers (C2) et halocarbures.** Plus énergétique, donc génère plus de fragments. Matériel nécessaire : Bouteille d'oxygène.
- NO^+ : Ionisation par transfert de charge et formation d'adduits $[M\text{-}NO]^+$. Utilisé pour la mesure **d'alcanes** notamment car fragmentent moins avec ce mode, mais aussi pour la séparation des aldéhydes et cétones, acides carboxyliques et esters, acides carboxyliques et alcools, etc. Matériel nécessaire : Bouteille d'azote.
- NH_4^+ : Ionisation par formation d'adduits $[M\text{-}NH_4^+]$. Mode très peu énergétique, **limitant grandement la fragmentation et utile pour mesurer des matrices complexes.** Matériel nécessaire : Bouteille d'azote et eau ultrapure.

Améliorez votre PTR-MS

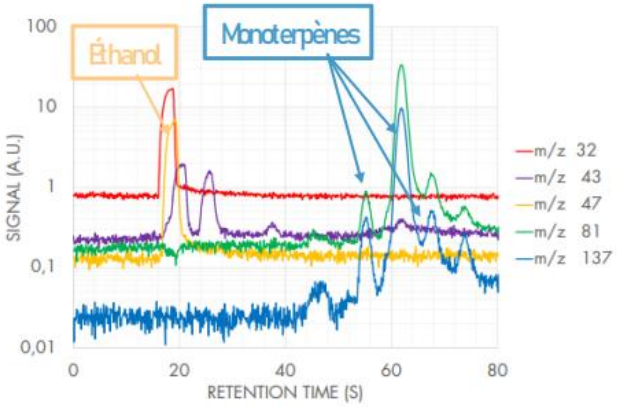
Une série d'options est disponible lors de l'achat de votre PTR-MS, mais il est également possible de les ajouter a posteriori pour améliorer votre instrument.

- 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 de connaître la relation temps de vol/masse avec précision. 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-diiodobenzene 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. Cette option est incluse de série pour les modèles TOF-4000 et supérieurs.

- Fast-GC : La séparation des isomères devient possible

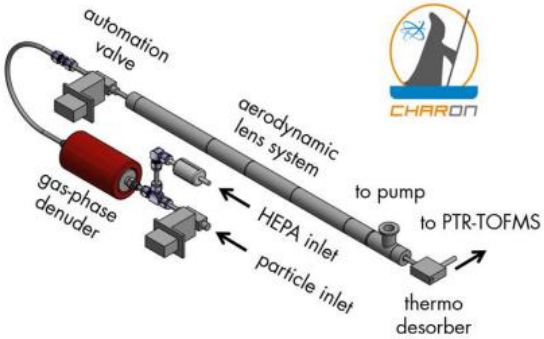
Les principales méthodes de mesure des COV dans l'air ambiant reposent soit sur les méthodes chromatographiques, soit sur la spectrométrie de masse. Le Fast-GC-PTR-MS se situe à la frontière entre ces deux méthodes de détection. Avant d'être mesuré parle PTR-MS, l'échantillon passe par une colonne chromatographique 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 sont ainsi séparés** avant d'être analysés (ex : xylènes, monoterpènes).

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 : Le passage vers la phase particulaire



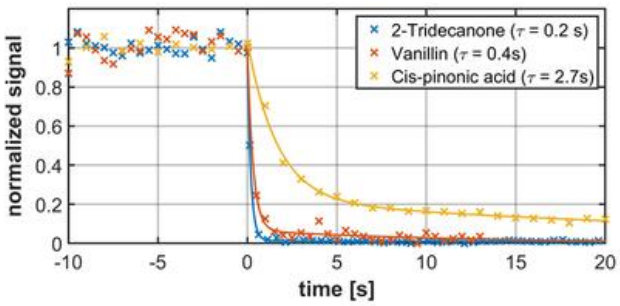
Les PTR-MS sont des analyseurs de COV en phase gazeuse, mais grâce au système CHARON (Chemical Analysis of aeRosol ON-line), il est maintenant possible de **mesurer la composition chimique des particules** sub-micrométriques organiques ainsi que les particules composées d'ammonium et nitrate à des niveaux de l'ordre du ng/m3 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 thermo désorption. Les COV volatilisés sont ensuite mesurés en temps réel par PTR-MS. L'instrument est **équipé d'un drift tube spécialement traiter** (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.

- EVR (Extended Volatility Range)

Les instruments IONICON sont connus pour leur temps de réponse rapide, même en environnement dynamique. Cependant, certains composés peu volatils peuvent interagir avec les surfaces et réduire ce temps de réponse.



Avec la nouvelle configuration EVR de IONICON, les interactions de surface indésirables sont limitées tout en préservant tous les avantages du système d'échantillonnage contrôlé. Cela étend **le temps de réponse inférieur à la seconde des COV à une large gamme de composés** dans la plage de volatilité intermédiaire (IVOC, par exemple 2-tridécanone et vanilline) et réduit **même la réponse des espèces semi-volatiles (SVOC) comme l'acide cis-pinonique à quelques secondes**, sans avoir recourt à de fortes températures.

La configuration EVR est incluse de série avec le module CHARON.

- Booster de sensibilité X2

Disponible pour les PTR-TOF 1000 Ultra et PTR-TOF 4000. De série pour les PTR-TOF 6000 et 10000.

L'option X2 est une **combinaison de deux modules favorisant grandement la transmission des ions** vers l'analyseur temps de vol, **augmentant drastiquement la sensibilité de l'instrument.** Il est donc possible d'atteindre respectivement 30000 cps/ppbv et 6000 cps/ppbv pour les TOF 1000 Ultra et 4000, tout en préservant les informations sur les conditions d'ionisation.

Applications

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

Informations

- Meilleures limites de détection du marché : LOD min < 0.2 pptv (Fusion-PTR)
- 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 avec la possibilité de sélectionner l'ion réactif (H_3O^+, NO^+, O_2^+, NH_4^+, Kr^+, Xe^+)
- Utilisation de terrain ou en laboratoire
- Robuste, fiable et faible coût de fonctionnement