

高场强不对称波形迁移谱原理与性能探讨*

林丙涛^{1,2}, 孔德义¹

(1. 中国科学院合肥智能机械研究所 传感技术国家重点实验室, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学 自动化系, 安徽 合肥 230027)

摘要: 高场强不对称波形迁移谱(FAIMS)检测技术相对于传统的离子迁移谱技术有结构简单、选择性和分辨力高等诸多优点。详细阐述了其结构特点及其工作基本原理,分析了提高其精度的几种方法,介绍了FAIMS的研究进展和待解决的问题。

关键词: 高场强不对称波形迁移谱; 离子迁移谱; 微型化

中图分类号: TH843 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-9787(2008)02-0035-04

Principle and performance analysis of high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry*

LIN Bing-tao^{1,2}, KONG De-yi¹

(1. State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Intelligent Machines,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Department of Automation,

University of Science & Technology of China, Hefei 230027, China)

Abstract: Compared with traditional ion mobility spectrometry, high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry technology (FAIMS) has many merits such as simple configuration, high selectivity and resolution etc. The configuration characteristics, principles and means of improving its precision are summarized and the current progress and problems of FAIMS are discussed.

Key words: high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry (FAIMS); ion mobility spectrometry (IMS); miniaturized

0 引言

离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)作为一种新型的气相分离和检测技术在1970年首先由Karasek F W和Cohen M J提出^[1]。其原理是依据不同离子在迁移管中的迁移时间的区别来对离子进行区分,具有精度高、响应快等优点,基于IMS的商品在现代毒品、爆炸物、化学战剂等^[2]的检测上获得了广泛的应用。

传统的IMS的核心部件——迁移管,其制作材料一般是金属铜和绝缘材料,而且,因其结构比较复杂^[3],往往是采用LIGA技术或特种精密加工的方法对其各个部分分别加工,再通过微组装的方法将铜环电极平行叠加起来,在加工制作上存在较大难度,成本相对较高,给该技术的大量应用带来了阻力,因而,促使对加工简单、成本低廉的新技术和加工方法的研究。高场强不对称波形迁移谱(high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry, FAIMS)正是在这种环境下应运而生,它通过在2个相互平行的金属极

板间施加一个非对称的射频电压和补偿电压,利用离子迁移率的不同来实现对离子的区分。FAIMS迁移管可用MEMS方法加工,大大降低了加工难度和成本,同时,它又保留了传统IMS技术精度高、响应快、可同时分离多种离子等优点,因而,在离子分离和检测方面得到了广泛的研究。

1 工作原理

1.1 结构特点

图1是FAIMS迁移管结构示意图^[2],样品由载气带入离化区后,载气分子和样品分子在离子源的作用下发生一系列的电离反应和离子分子反应,形成各种产物离子。在离化区离化后的样品气体在气流的作用下进入迁移区,当所加直流电压与所选离子的补偿电压相等时,被选择的离子得以通过迁移区,其余的离子则到达极板。通过迁移区后,被选择的离子在偏转电压作用下到达检测器,产生相应的电流信号输出,从而得到被选择的离子与补偿电压谱图。未被离化的样品气体则由出气口排出迁移管。

收稿日期:2007-06-29

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(60574093, 50534050)



图1 FAIMS 迁移管结构示意图

Fig 1 Structure diagram of FAIMS drift tube

1.2 离子迁移率

传统的IMS一般采用低电场($<200\text{ V/cm}$),此时,离子迁移率 K 与电场强度 E 相互独立,离子在电场力的牵引作用下到达检测器,根据离子到达检测器的时间不同来对离子种类进行区分。而FAIMS采用高电场($>10\,000\text{ V/cm}$),此时,不同离子的迁移率与电场的相互作用不同来对离子进行区分。这里,以平板式FAIMS为例介绍离子分离原理^[3],图2给出了3种假设离子的迁移率与电场强度的关系曲线,由图2可以看出:当电场强度 $E < E_{\min}$ 时,3种假设离子的迁移率与电场 E 的大小无关;当电场强度 E 处于 $10\,000\text{ V/cm}$ 与 E_{\max} 之间时,A离子的迁移率随着电场强度的增加而增大,B离子的迁移率随着电场强度的增加而基本保持不变,C离子的迁移率随着电场强度的增加而减小。

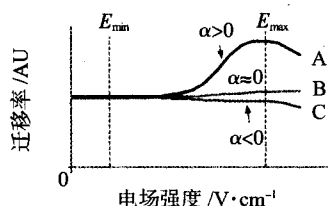


图2 三类离子的迁移率与电场强度的关系

Fig 2 Mobility dependence on electric field for three different ion species

由于在高电场条件下离子迁移率同时受到多种因素的影响,其中,漂移气体的浓度 N 和电场强度 E 的影响较为明显^[4],因此,常用 E/N 来作为变化参量来对 K 随电场变化的特性进行研究。在强电场条件下,迁移率与电场强度的关系^[5]可表示为级数形式

$$K(E) = K_0 \left[1 + a_2 \left(\frac{E}{N} \right)^2 + a_4 \left(\frac{E}{N} \right)^4 + a_6 \left(\frac{E}{N} \right)^6 + \dots \right], \quad (1)$$

式中 K_0 为温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $N = 2.686\,763 \times 10^{25}\text{ m}^{-3}$ 时,低电场条件下离子的迁移率, $\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$; a_{2n} , $n = 1, 2, 3, \dots$ 为迁移率扩展系数。

对于FAIMS,当 E/N 比值较高($>(60 \sim 80) \times 10^{-17}$)时, E/N 的四次级数后面的级数项可忽略不计^[6]。取 $a(E) = a_2 \left(\frac{E}{N} \right)^2 + a_4 \left(\frac{E}{N} \right)^4$,则式(1)可简化为

$$K(E) = K_0 (1 + a(E)), \quad (2)$$

式中 $a(E)$ 为有效迁移率扩展系数。

离子迁移率与电场强度的关系根据动能和能量的关系

也可以表示为式(3)形式^[7]

$$K(E) = \frac{n}{E} = \frac{q}{N} \left(\frac{1}{3\mu k T_{\text{eff}}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{W(T_{\text{eff}})}, \quad (3)$$

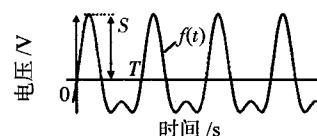
式中 μ 为约化质量, kg ; $W(T_{\text{eff}})$ 为离子和分子的平均碰撞面积, m^2 。

电场强度增加将伴随着2种现象的发生:首先,离子的碰撞频率和能量增加,依据式(3),离子的迁移率下降;其次,随着能量的增加在低电场条件下多以离子簇形式存在的离子将发生部分分解,产生多个小离子,相应的离子和分子的约化质量和平均碰撞面积减小,依据式(3),离子的迁移率升高^[7]。

当离子和分子的约化质量和平均碰撞面积的相对减少量小于有效温度的相对增加量时,离子的迁移率下降,对应于图2中 $a(E) < 0$ 的C类离子。而当离子和分子的约化质量和平均碰撞面积的相对减少量大于有效温度的相对增加量时,离子的迁移率增加^[7],对应于图2中 $a(E) > 0$ 的A类离子。最后,对应于图2中 $a(E) \approx 0$ 的B类离子,其离子和分子的约化质量和平均碰撞面积的相对减少量与有效温度的增加量略微持平时,离子的迁移率基本保持不变。

1.3 离子分离原理

迁移区的下端极板接地,上极板接射频电压 V_{rf} 和直流补偿电压 V_{c} 。设所加射频电压 $V_{\text{rf}} = Sf(t)$ 如图3所示,这里,以图3所示波形的射频电压为例介绍FAIMS对离子在迁移区中进行区分的基本原理。

图3 离子迁移区 V_{rf} 波形Fig 3 V_{rf} waveform between ion filter region electrodes

所加的射频电压需满足下面2个条件^[8]

$$\frac{1}{T} \int_0^T Sf(t) dt = S \langle f(t) \rangle = 0, \quad (4)$$

$$S \langle f^{2n+1}(t) \rangle \neq 0 \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (5)$$

式中 $f(t)$ 为射频电压的形状函数; S 为射频电压的最大幅度, V ; T 为射频电压的周期, s 。

式(4)表明:在一个周期内射频电压相对时间的积分结果为零,即其平均值等于零;式(5)表明:正电压和负电压的幅度不相等。

在2个极板之间同时施加射频电压和直流补偿电压时,离子在垂直极板方向的迁移速度为迁移率和两极板间电场强度的乘积

$$V(E) = \frac{K(E) [Sf(t) + V_{\text{c}}]}{l}, \quad (6)$$

式中 V_{c} 为补偿电压, V ; l 为两极板的间距, m 。

由 $d = \int_0^T V(E) dt$ 可得离子在一个周期内沿垂直极板方向移动的距离为

$$d = \int_0^T \frac{K(E) [Sf(t) + V_c]}{l} dt. \quad (7)$$

式(4)和式(7)表明:在 $V_c = 0$ 即未加任何补偿电压的情况下:1)当离子迁移率有效扩展系数 $\alpha(E) > 0$ 时,离子在一个循环周期内就向上极板移近一个位移单位 d ;2)同理,当 $\alpha(E) < 0$ 时,离子在一个循环周期内就向下极板移近一个位移单位 d ;3)而当 $\alpha(E) \approx 0$ 时,离子在一个循环周期内沿垂直极板方向的位移近似为 0,离子一直沿着平行极板运动直到飞出分离区。

在两极板间加上一定的补偿电压即 $V_c \neq 0$ 的条件下,每种离子的迁移率与电场强度的关系函数是特定的,最终,只有满足在一个周期内沿垂直极板方向位移为零即 $d = 0$ 的离子才能顺利通过极板,到达检测电极产生电流信号输出。若在两极板之间加上一个从零开始逐步线性递增的扫描补偿电压,检测器就输出对应的电流,将电压与对应的电流进行对比,就可以得到补偿电压位于所扫描电压段的被检测物的成分。

2 提高精度的几种方法

影响高场强不对称波形迁移谱 FAIMS 的分辨力和灵敏度高低因素很多,如,迁移气体的离化率,迁移管的温度、管内气体的流动速度、射频电压的频率和波形以及迁移管的尺寸大小等^[9],并且,每种因素所产生的影响大小又各不相同。在设计过程中,需要综合考虑各种因素的影响,使用已有的条件取得最优的系统性能。

系统的分辨力和灵敏度在同时提高出现矛盾的情况下,需权衡系统的使用场合,选择合适的参数以使两者之间达到一种平衡,下面就以离化源的选择、温度的控制、射频电压的频率和波形的选择实现作简要的分类分析。

2.1 离化源的选择

IMS 样品的离化有放射性离化、光致离化、激光离化、电晕放电离化和脉冲式尖端放电等多种方式。

放射性离化多采用⁶³Ni 作为其离化源,它性能稳定,对后端的电路产生干扰小,使用方便。然而,它存在放射性污染、离化效率低、选择性差等诸多缺陷^[10],且实际应用场合局限性较大,因而,不宜作为微型化 FAIMS 的离化源;光致离化、激光离化选择性好,离化效率高,在特种物质检测中应用较多;电晕放电离化所产生电子密度大,离化效率很高,并对液体样品可直接进行检测,但光致离化、激光离化、电晕放电离化均需外接电源;不适合作为微型迁移谱仪的离化源;脉冲式尖端放电用干电池作为电源即可工作,产生的电子密度大,离化效率高,比较适合用作微型迁移谱仪的离化源。

为了提高选择性和灵敏度,常在样品中添加挥发性有机化合物,首先,在离化区被离化源离化形成中间离子,而后,与样品气体反应生成检测离子。

2.2 温度的控制

由式(3)可知,离子和分子的平均碰撞面积 $W(T_{eff})$ 以及离子迁移率计算公式中的开方项均为迁移区温度的函数^[7],因此,控制温度使迁移区维持在一个恒温环境,对提高系统检测的准确性有非常重要的作用。下面就简单介绍一下有关温度控制的措施。

迁移管中必须保持尽量高的高温状态,以免所检测的气体分子附着在管壁上,但温度不能过高,以免样品离子在此温度下发生分解,同时,管内温度应保持在一个恒定的值,否则,检测的精度和准确性将很难保证。在图 4 所示的加热保温结构中,温度传感器作为温度反馈元件,有机层用作迁移管保温。

检测之前,应先对迁移管进行预热,并通过温度传感器反馈回来的温度信号对管内温度进行监测,迁移管内达到所需要的温度,维持在恒值时说明它已经处于较为理想的检测条件下,此时,可对检测物质进行采样,并分析检测。

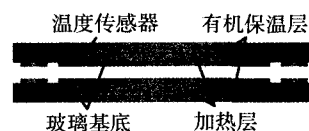


图 4 加保温层后的迁移管剖视图

Fig 4 Cutaway view of drift tube with heat preservation

2.3 射频电压波形

如图 5 所示,射频电压形式多为正弦波与其有一定相移的谐波叠加而成的波形函数^[9]和非对称的矩形波形函数

$$V_{rf} = [f \sin \omega t + \sin(h\omega t - \varphi)] V_{max} / (f+1), \quad (8)$$

$$\begin{cases} V_{rf} = V_{max}, & 0 < t \leq T/(f+1) \\ V_{rf} = V_{max}/f, & T/(f+1) < t \leq T \end{cases}, \quad (9)$$

式中 V_{max} 为最大的瞬时电压; f 为常数系数; ω 为谐波的基频; h 为常数; φ 为初始相位; T 为矩形波形的周期。

在文献[9]中,利用式(8)、式(9)的波形进行仿真,结果得出了矩形波形,相对于其他的波形而言,作为射频电压波形施加在两块极板之间时,系统具有较好的分辨力和灵敏度;就单个波形而言,在一个周期中,当处于高电位的电压幅度刚好为处于低电位的电压幅度的两倍时,整个系统的整体性能处于最佳状态。

由于文献[9]中所采用的分辨力和灵敏度模型只考虑了分子扩散和库仑作用,其他的作用则被忽略不计,因而,仿真结果与实际结果之间往往会出现一定的误差。但现在关于离子在高场强中的运动机理还未完全确定,离子的迁

移率所受的影响因素多而杂,具体数值基本由实验确定,而非理论计算得出,因此,在实验中可在其理论最优值波形附近选择不同的波形和高电压低电压比值的射频电压进行对比,得到最佳的系统性能以及最优的分辨力和灵敏度。

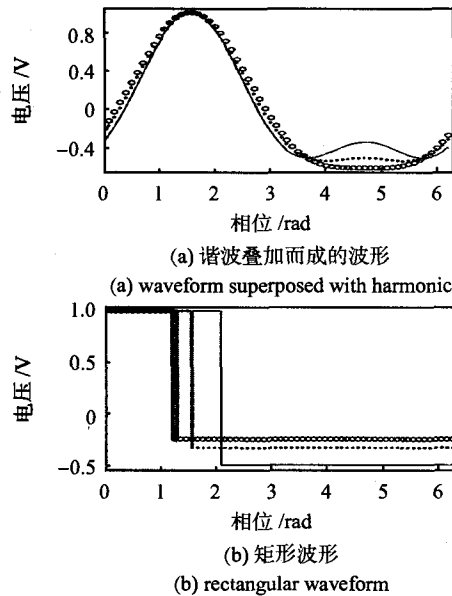


图5 谐波叠加而成的波形和矩形波形

Fig 5 Waveform superposed with harmonic and rectangular waveform

3 结束语

鉴于 FAIMS 作为新的检测方法所具有的独特优势,世界上越来越多的科研机构投入大量资金对该技术进行深入研究,部分科研人员已经提出了离子在高场强区中的迁移机理模型^[11],然而,对其具体特征尚未认识清楚,理论体系还需要完善。除此之外,为了获得较高的分辨力和灵敏度,即最佳的系统性能,迁移管芯片在设计制作与应用的过程中还需要考虑解决如下几个问题:

1) 采样:爆炸物和毒品多为半挥发性和无挥发性物质,这给采样带来了极大的困难,而现有的采样方式多适用于挥发性和气体物质的采样,初步采样后的气体含有灰尘、水汽等杂质,需要有过滤装置将它们过滤掉,同时,又保证被检测的物质能顺利通过该装置,因而,一种效率高的采样方式的设计势在必行;

2) 样品气体的流速:离子在迁移区中的有效迁移时间正比于迁移区的长度,反比于样品气体的流速,因而,控制样品气体的流速的稳定对于提高仪器检测的准确性至关重要。现在多采用气泵来控制气体的流速^[12],其气流速度的稳定性均不是很理想;

3) 迁移管的尺寸:迁移管的尺寸直接影响了离子的有效迁移时间,同时,又对迁移区中的电场的均匀性影响较大,合理优化其尺寸对于提高检测性能也有重要意义;

4) 高场强下离子运动机理:目前的性能的优化大多是建立在各自的测试环境之下,对于离子在高场强下的运动机理尚未建立完善的理论体系^[13],这给 FAIMS 的进一步深入研究带来了困难;

5) 信号的处理:检测器收集的电流信号极其微弱,1 ng 的 TNT 和 RDX 离化效率为 10% 时到达检测极产生的电流大约为 0.1 μA ,设计合理高精度的检测电路对于提高其检测极限也是大有帮助。

参考文献:

- [1] Cohen M J, Karasek F W. Plasma chromatography: A new dimension for gas chromatography and mass spectrometry [J]. Journal of Chromatographic Science, 1970, 8(6): 330-337.
- [2] 张东风, 孔德义, 梅涛, 等. 离子迁移谱仪微型化的现状与进展[J]. 仪器仪表学报, 2006, 27(2): 199-204.
- [3] 纪军, 张彦, 王梨平, 等. 新型不对称场离子迁移谱检测技术及其应用[J]. 现代科学仪器, 2005(3): 9-12.
- [4] McDaniel E W, Mason E A. The mobility and diffusion of ions in gases [M]. New York, John Wiley and Sons, 1973: 626-627.
- [5] Mason E A, McDaniel E W. Transport properties of ions in gases [M]. New York, John Wiley and Sons, 1988: 545-547.
- [6] Handy R, Barnett D A, Purves R W, et al. Determination of nanomolar levels of perchlorate in water by ESI-FAIMS-MS [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2000, 15(8): 907-911.
- [7] Miller R A, Nazarov E G, Eiceman G A, et al. A MEMS radio-frequency ion mobility spectrometer for chemical vapor detection [J]. Sensors and Actuators A, 2001, 91(3): 301-312.
- [8] Buryakov I A. Qualitative analysis of trace constituents by ion mobility increment spectrometer [J]. Talanta, 2003, 61(3): 369-375.
- [9] Shvartsburg A A, Tang Keqi. Optimization of the design and operation of FAIMS analyzers [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2005, 16(1): 2-12.
- [10] 许峰, 王海龙, 关亚风. 离子迁移谱研究进展 [J]. 化学进展, 2005, 17(3): 514-522.
- [11] Shvartsburg A A, Tang Keqi. Modeling the resolution and sensitivity of FAIMS analyses [J]. Journal of the American Society for Mass Spectrometry, 2004, 15(10): 1487-1498.
- [12] Miller R A, Eiceman G A, Nazarov E G, et al. A novel micromachined high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer [J]. Sensors and Actuators B, 2000, 67(3): 300-306.
- [13] Spangler G E, Miller R A. Application of mobility theory to the interpretation of data generated by linear RF excited ion mobility spectrometers [J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2002, 214(1): 95-104.

作者简介:

林丙涛(1982-),男,安徽合肥人,硕士研究生,从事 MEMS 方面的研究。