

痕量挥发性有机物的高场不对称波形离子迁移谱研究

李 庄^{1,2}, 林丙涛^{1,2}, 孔德义^{1*}, 陈池来¹, 程玉鹏^{1,2}, 王焕钦¹, 梅 涛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 高场不对称波形离子迁移谱(high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometry, FAIMS)技术是一种快速、高灵敏的痕量物质检测技术。利用自制的高场不对称波形离子迁移谱仪分别对丙酮、苯和甲苯样品进行了检测, 结果表明三种挥发性物质在谱图中的分离效果优于传统离子迁移谱仪; 另外分别对二甲苯三种同分异构体进行了检测, 成功地实现了三者的分离。实验分析了载气流速对离子信号强度的影响, 发现流速为 $220 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时信号强度最大, 此结果可用于仪器的优化设计。获得丙酮的检出限为 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 比国外传统离子迁移谱仪低了一个数量级。

关键词 高场不对称波形离子迁移谱; 痕量挥发性有机物

中图分类号: O657.3 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0012-04

引言

离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)技术是一种广谱分析技术^[1], 利用低电场中不同离子具有不同的迁移时间实现离子的分离, 具有快速检测、高灵敏、大气环境下工作等优点。但是 IMS 复杂的结构增加了其加工成本, 且不利于器件的微型化^[2]。近年来出现的高场不对称波形离子迁移谱(FAIMS)技术^[3]是对传统离子迁移谱检测技术的有益补充, 它利用不同离子在高电场和低电场之间迁移率差值的区别对它们进行分离。相对于传统 IMS, FAIMS 具有较简单的结构和更好的分辨率^[4-6], 在危险品检测、水污染监测、生物大分子检测、药物分析等化学检测领域有广阔的应用前景^[7-10]。

前人已经利用传统离子迁移谱仪对挥发性有机物丙酮、苯、甲苯和二甲苯同分异构体进行了分离检测^[11], 但分离效果不理想。本文分别对上述六种挥发性有机物的高场不对称波形离子迁移谱进行了检测, 得到了相应的补偿电压-电流谱图, 并研究了载气流速对电流信号强度的影响, 获得了优化的载气流速。

1 实验部分

1.1 实验装置

收稿日期: 2010-01-13, 修订日期: 2010-04-21

基金项目: 国家(863计划)项目(2007AA04Z341)和国家自然科学基金项目(60871037)资助

作者简介: 李 庄, 1983年生, 中国科学院合肥智能机械研究所博士研究生 e-mail: lizhuang@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: kongdy@iim.ac.cn

采用自制的高场不对称波形离子迁移谱仪进行实验, 其核心部件迁移管的原理结构如图 1 所示^[2]。FAIMS 迁移管由离子化区、迁移区和检测区构成。迁移区上下电极之间施加有不对称射频电压和直流补偿电压, 射频电压的直流分量为零。由于离子在高、低电场下的迁移率不同, 射频电压变化的单位周期内离子在其作用下会产生垂直于载气流速方向的偏移, 该偏移量与离子本身性质、射频电压波形、载气流速等很多因素相关。通过施加合适的直流补偿电压强度可以补偿上述偏移量, 让特定离子通过迁移区到达检测区, 而其余离子被迁移区极板捕获并中和。

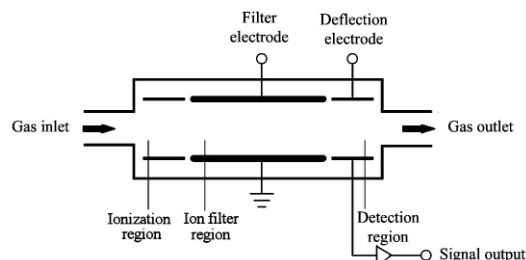


Fig 1 Principle diagram of FAIMS

电离源采用波长为 10.6 eV 紫外灯光源, 谱图相对简单, 易于分析和样品种类的识别^[12]。离子信号采用自制的精度为 0.1 pA 的电流信号检测电路。

FAIMS 主要参数: 上下两个极板间距 0.5 mm ; 迁移区

长度为 15 mm, 宽度为 18 mm。射频电场幅值和频率分别为 $30\ 000\ \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 500 kHz, 补偿电压(CV)的扫描区间为 $-30 \sim +30\ \text{V}$ 。

1.2 样品气体的制备

实验所用载气为 99.99% 的高纯氮气, 实验时环境温度 $20\ ^\circ\text{C}$ 。样品均采用纯度不低于 99% 的分析纯。

实验所需不同浓度的气体样品采用扩散法进行制备。气体制备装置为一个带有两根气管的大广口瓶, 两个气管一个为进气管, 一个为出气管。装有样品液体的小广口瓶用橡皮塞密封后放入大广口瓶中, 橡皮塞内插有内径很小的细不锈钢管。样品为易挥发的有机试剂, 因此计算时可做如下近似: ①小广口瓶内的气体处于饱和蒸气压状态, ②大广口瓶内小广口瓶外的样品气体浓度为零。大瓶内载气速度恒定时, 大广口瓶出气管中样品的体积浓度为 $c_V = \frac{\nu_D}{\nu_C} \cdot \frac{P_S}{P_0} \cdot \frac{S}{L}$, 其中 ν_C 为样品扩散速率, ν_D 为载气体积流速, P_S 为当前温度和气压下样品的饱和蒸气压值, P_0 为当前大气压值, S 为不锈钢管内孔横截面积, L 为该管长度。标定仪器检测限所需的样品气体采用指数稀释法制备, 即样品的体积浓度为时间的指数函数 $c_V = c_0 e^{-\lambda t/V_S}$, 其中 c_0 为初始体积浓度, V_S 为样品容器体积, t 为检测时间。

2 结果与讨论

2.1 载气流速的影响

当检测电路的灵敏度确定以后, 离子迁移谱仪的检测限完全由到达检测区的样品离子浓度决定。该浓度不仅由样品气体本身浓度及其离化效率决定, 也由样品离子从离化区至检测区传输途径中的复合概率决定。

采用扩散法制备的样品气体来分析载气流速对苯离子信号的影响。将进入大广口瓶的载气流速由 $80\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 增大到 $400\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, 得到的载气流速对苯离子信号强度的影响如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 信号强度先由零逐渐增大, 当载气流速达到 $220\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时获得最大值, 而后逐渐降低。这种变化趋势可定性解释为: 当流速小于 $90\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 离子经过迁移区的时间过长, 以至于所有的离子在未达到检测区

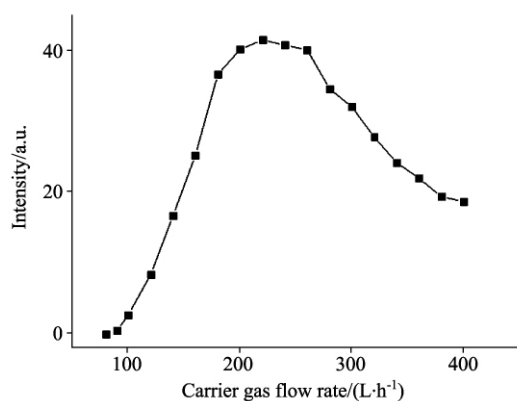


Fig. 2 Effect of carrier gas flow rate on signal intensity of benzene

时已被负离子或者电子复合为中性分子; 当流速从 $90\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 逐步增加到 $220\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 离子通过迁移区的时间降低, 离子复合概率大大减小, 而苯浓度降低相对而言并不显著, 因此到达检测区的离子数量增加, 离子电流信号强度逐渐增大; 当流速从 $220\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 增加到 $400\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ 时, 由于离子通过迁移区的时间已经很短, 离子复合效应降低的影响有限, 此时离子数量主要由样品气体中苯浓度决定, 因而到达检测区的离子数量随苯浓度降低而减少, 离子电流信号强度逐渐降低。

因此, 其余条件固定不变时, 为扩散法制备样品的最佳载气速度为 $220\ \text{L} \cdot \text{h}^{-1}$, 这也为扩散法制备样品时载气流速的优化提供了参考。

2.2 苯、甲苯和丙酮的迁移谱图

分别对采用扩散法制备的苯、甲苯和丙酮的迁移谱图进行测定, 如图 3 所示。三种挥发性物质的补偿电压值分别位于 4.869, 6.297 和 14.865 V。三种物质在低电场中的迁移率值接近^[11], 尤其是苯和甲苯的迁移时间较为接近, 对于长度较短的迁移管, 难以实现三者的分离, 需增加迁移管长度将它们分离开。而采用高场不对称波形离子迁移谱仪则能较好地将三种物质分离开。此种分离效果的差异说明三种挥发性物质在高电场中迁移率的相差较大, 高低电场中迁移率大的差值被高场不对称波形离子迁移谱仪用来实现三种离子的分离。离子迁移率在高电场中的变化又是非线性的, 因此, 在合适的不对称波形电场条件下, 不论两种离子在低电场中的迁移率大小是否接近, 二者都可以在高场不对称波形离子迁移谱仪中较好地实现分离, 而且不以增大迁移管体积为代价。

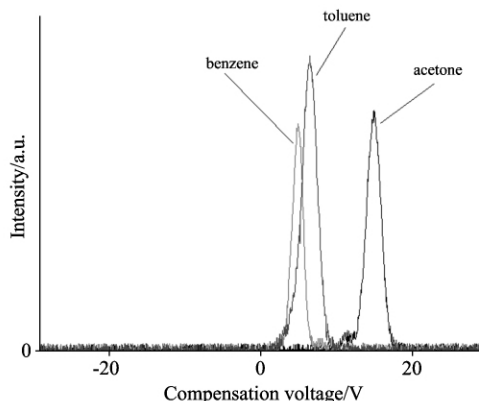


Fig. 3 FAIMS spectra of acetone, benzene and toluene

2.3 二甲苯同异构体的迁移谱图

离子的迁移率在高电场或者低电场中, 不但和离子的质量、所带电荷数有关, 还和离子的结构等因素相关, 因此传统 IMS 和 FAIMS 都能对同分异构体进行分离。邻二甲苯和间二甲苯在低电场中迁移率接近, 传统 IMS 的迁移谱图中的两者峰位置非常接近, 难以分离。而邻二甲苯和对二甲苯在文献^[13]中电场条件下的 FAIMS 谱峰也较为接近, 分离效果也不理想。本文中选择了较为合适的电场条件得到了如图 4 所示的二甲苯三种异构体的迁移谱图, 三种异构体信号峰对

应的补偿电压值分别为 7.268, 10.695 和 12.637 V, 谱峰可轻易分离开。因此, 所选电场条件对离子的分离效果极为重要, 高场不对称波形离子迁移谱仪可同时设置补偿电压和射频电场两个变量建立二维标准库以提高仪器的分辨率。

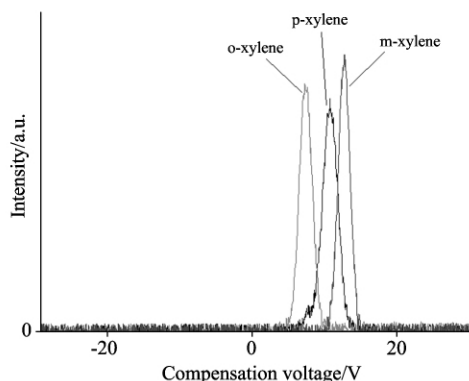


Fig 4 FAIMS spectra of *p*-xylene, *m*-xylene and *o*-xylene

2.4 检测限的测定

采用高场不对称波形离子迁移谱仪对指数稀释法配制的不同浓度丙酮样品气体的迁移谱图进行了测定, 得出丙酮浓度与离子信号强度的关系曲线如图 5 所示。由图中可以看出, 仪器对丙酮的检测限为 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性范围为 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim 100 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

与国外传统 IMS 相比, 高场不对称波形离子迁移谱仪对丙酮的检测限降低了近一个数量级^[14], FAIMS 是一种比

IMS 灵敏度更高的物质检测方法。

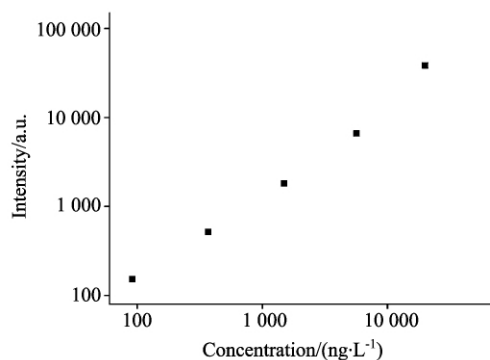


Fig 5 Dependence of the spectral intensity on acetone concentration

3 结 论

利用自制的高场不对称波形离子迁移谱仪对挥发性有机物丙酮、苯、甲苯和二甲苯三种同分异构体进行了检测, 分别得出了相应的补偿电压-信号强度关系曲线, 成功地实现了丙酮、苯、甲苯和二甲苯三种异构体的分离, 且二甲苯三种异构体的分离效果优于已有的报道。分析了不同载气流速对扩散法制备的样品信号强度的影响, 获得了最佳的载气流速。利用指数稀释法得到丙酮的检测限为 $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$, 比国外传统 IMS 检测限降低了近一个数量级。

References

- [1] Cohen M J, Karasek F W. J. Chromatogr. Sci., 1970, 8(6): 330.
- [2] ZHANG Dong-feng, KONG De-yi, MEI Tao, et al(张东风, 孔德义, 梅涛, 等). Chin. J. Sci. Instrum. (仪器仪表学报), 2006, 27(2): 199.
- [3] Buryakov I A, Krylov E V, Nazarov E G, et al. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1993, 128(3): 143.
- [4] Borsdorf H, Nazarov E G, Miller R A. Talanta, 2007, 71(4): 1804.
- [5] Barnett D A, Purves R W, Eells B, et al. J. Mass Spectrom., 2000, 35(8): 976.
- [6] Eiceman G A, Nazarov E G, Miller R A. Int. J. Ion Mobility Spectrom., 2000, 3(1): 15.
- [7] Eells B, Barnett D A, Purves R W, et al. J. Environ. Monitng, 2000, 2(5): 393.
- [8] Kolakowski B M, Mester Z. Analyst, 2007, 132(9): 842.
- [9] Hatsis P, Kapron J T. Rapid Commun. In Mass Spectrom., 2008, 22(5): 735.
- [10] Barnett D A, Eells B, Guevremont R, et al. J. Am. Soc. for Mass. Spectrom., 2002, 13(11): 1282.
- [11] Bell S, Nazarov E, Wang Y F, et al. Anal. Chim. Acta, 1999, 394(2-3): 121.
- [12] SHI Ying-guo, SHAO Shi-yong, LI An-lin, et al(时迎国, 劭士勇, 李安林, 等). Chin. J. Anal. Chem. (分析化学), 2006, 34(9): 1353.
- [13] Miller R A, Nazarov E G, Eiceman G A, et al. Sens. Actuators, A, 2001, 91: 301.
- [14] Bell A J, Ross S K. Int. J. Journal of Mass Spectrom., 2004, 232(1): 95.

FAIMS of Trace Volatile Organic Compounds

LI Zhuang^{1,2}, LIN Bing-tao^{1,2}, KONG De-yi^{1*}, CHEN Chi-lai¹, CHENG Yu-peng^{1,2}, WANG Huan-qin¹, MEI Tao¹

1. Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, State Key Laboratory of Transducer Technology, Hefei 230031, China

2. Department of Automation, University of Science and Technology of China, Hefei 230027, China

Abstract FAIMS is a fast and high sensitive technique for detecting trace volatile organic compounds. Spectra of acetone, benzene and toluene were obtained on a homemade high-field asymmetric waveform ion mobility spectrometer and they can be easily separated in the spectra. Three xylene isomeric compounds were also successfully separated in FAIMS. Effect of carrier gas flow rate on the ion intensity was analyzed, and the optimal flow rate of carrier gas was $220 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ which can be used for the optimization of FAIMS instrument. The detection limit for acetone is $100 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ that is an order of magnitude lower than the foreign traditional IMS.

Keywords FAIMS; Trace volatile organic compounds(VOC)

(Received Jan. 13, 2010; accepted Apr. 21, 2010)

* Corresponding author

关于《光谱学与光谱分析》收取审稿费的通知

尊敬的《光谱学与光谱分析》广大作者、读者同志们,本刊自 2006 年底采用由“北京玛格泰克科技发展有限公司”开发的投稿系统实现网络采编以来,进一步扩展了审稿专家队伍。本刊参考同类期刊的现行做法,决定自 2010 年 12 月 1 日以后登记的稿件向投稿作者收取审稿费 100 元/篇,在您投稿之前,为免受经济损失,请您必须考虑:

1. 没有创新的一般性稿件,请您不要投稿。
2. 没有国家级基金资助的稿件,请您不要投稿。
3. 不是光谱专业的稿件,请您不要投稿。
4. 与其他文章重合率超过 10% 的稿件,请您不要投稿。

作者在投稿后,将会收到缴纳的审稿费通知。请作者及时从我刊网站(<http://www.gpxygpfx.com>)查询稿件是否处于交审稿费状态,在收到通知后,请及时缴纳审稿费;如在 10 天之内没有收到你的审稿费,被视为自动放弃,本刊不再受理。汇款时,请写明详细通信地址、邮政编码、收件人姓名等信息,以便准确寄回发票。

汇款方式(在附言里写明审稿费):

邮局汇款:北京市海淀区学院南路 76 号,光谱学与光谱分析期刊社(收)

邮政编码:100081 联系电话:010-62181070, 62182998

电子邮箱: chngpaxygpfx@vip.sina.com

感谢您多年来对《光谱学与光谱分析》的支持和厚爱!

《光谱学与光谱分析》期刊社

2010 年 12 月 1 日