

甲基异戊酮的离子迁移谱^①

黄国栋^{②a,b} 尹训昌^a 徐晓峰^a 韩海燕^b 储焰南^b

^a(安庆师范学院物理与电气工程学院 安徽省安庆市菱湖南路 128 号 246001)

^b(中国科学院安徽光学精密机械研究所 合肥市蜀山湖路 350 号 230031)

摘要 在自行研制的离子迁移谱仪器上, 制备了反应离子质子化水团簇离子 $[H^+(H_2O)_n]$, 并研究了甲基异戊酮的迁移谱。甲基异戊酮的产物离子峰的个数由浓度决定, 当浓度在 $0.004\mu\text{g/L}$ 时出现一个产物离子峰, 当浓度达到 $0.1\mu\text{g/L}$ 时出现两个产物离子峰, 当浓度达到 $1\mu\text{g/L}$ 时出现一个产物离子峰。甲基异戊酮与反应离子发生反应, 生成单体团簇离子和二聚体团簇离子。实验测量了各种离子的约化迁移率。

关键词 离子迁移谱; 约化迁移率; 甲基异戊酮

中图分类号: O657.39

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)04-1755-04

1 引言

离子迁移谱(Ion mobility spectrometry, IMS)分析检测技术起源于 20 世纪 70 年代初期^[1], 它利用大气压下电场中的离子迁移速度的差别来进行离子的分离和定性鉴定, 由于离子分离现象与色谱分离物质非常相象, 因此, 该技术当初被称为等离子体色谱(Plasma chromatography)^[2], 随后改称为离子迁移谱, 也有少数学者称它为离子迁移光谱(Ion mobility spectroscopy)。IMS 仪器在大气压下工作, 具有探测灵敏度高、测量响应快、仪器体积小、质量轻和造价低等特点, IMS 仪器特别适合痕量有机物的检测, 如毒品^[3]、危险物^[4]和大气环境中污染物的监测^[5]。目前, IMS 仪器广泛的应用于机场安检、大气环境监测以及工业生产环境监控等方面。

甲基异戊酮(Methyl Isoamyl Ketone $\text{CH}_3\text{COC}_5\text{H}_{11}$)是工业中常用的有机溶剂, 它挥发的气体对人有伤害, 高浓度的蒸汽与空气会形成爆炸性混合气体, 因此它一直是环境中的主要监测对象。本文利用自行研制的离子迁移谱仪器研究甲基异戊酮的离子迁移谱。

2 IMS 原理

IMS 是一种基于大气压离子化学知识、描述弱电场中离子迁移特性的谱学方法。其工作原理是: 大气压下的离子源将中性分子转换为离子, 离子在弱电场作用下在漂移气体中漂移, 不同质量或结构的离子在电场作用下的迁移率是不同的, 因而具有不同的运动速度。如果让离子以脉冲的方式进入电场, 则各种离子经过相同距离时间也不同, 这样, 就可以将各种离子分开, 并可获得各种离子强度与迁移时间的关系图, 及离子迁移谱。离子迁移谱非常类似飞行时间质谱技术, 不同的是, 离子迁移谱实验中, 离子通常是在电场作用下大气压力气体中运动, 离子飞行速度 v (单位: cm/s) 遵

① 安徽省青年教师科研资助计划项目(2008jq1100); 安庆师范学院科研启动基金资助(K05000000091)

② 联系人, 手机: (0) 13966950493; E-mail: huanggd@aqtc.edu.cn; wangtong008@126.com

作者简介: 黄国栋(1979—), 男, 江苏省盐城市人, 硕士, 主要从事离子-分子反应研究工作。

收稿日期: 2010-10-29; 接受日期: 2010-11-15

从规律:

$$v = KE \quad (1)$$

式中: E —— 电场强度, V/cm ; K —— 离子迁移率, $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ 。

如果离子在电场中漂移的距离为 L (单位: cm), 漂移时间为 t (单位: s), 由方程(1), 则有:

$$K = \frac{v}{E} = \frac{L}{Et} \quad (2)$$

在离子迁移谱实验中, 由离子迁移谱峰对应的的时间 t 、电场 E 、离子漂移距离 L , 使用方程(2), 可以获得离子的迁移率 K 。为了便于不同实验条件下测得的迁移率的比较, 人们通常将所测量的迁移率 K 转化为标准条件下的约化迁移率 K_0 (单位: $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) 表示^[6]:

$$K_0 = K \frac{P}{760} \frac{273}{T} \quad (3)$$

式中: T —— 温度, K ; P —— 大气压强, kPa 。

3 实验部分

3.1 实验仪器

实验使用的装置为自行研制的离子迁移谱仪器, 图1是该仪器的装置示意图。它主要包括离子源、离子反应区、离子门、漂移区、离子收集和信号处理系统。实验中, 漂移管的温度为 $293K$, 工作压力为 $101kPa$ 。

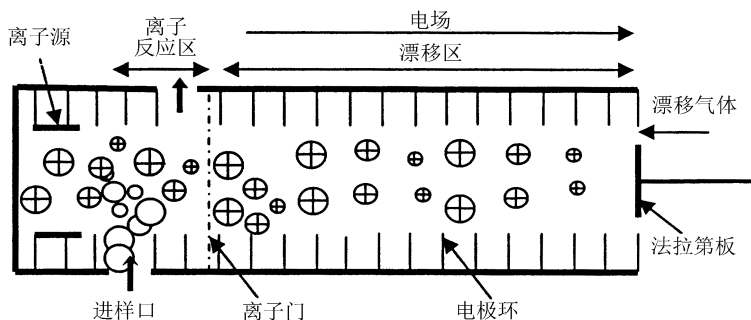


图1 离子迁移谱装置示意图

3.2 实验试剂

实验中使用的甲基异戊酮为分析纯, 纯度 $\geq 99.5\%$ (北京国药集团化学试剂有限公司)。载气及漂移气体为纯净的空气。

4 结果与讨论

4.1 反应离子峰 (Reaction ion peak) 的生成

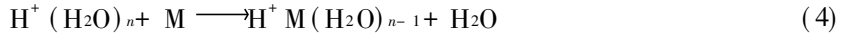
离子迁移谱仪器中所利用的反应离子是 $H^+(H_2O)_n$ (其中 $n=1-5$), 该离子由离子源区发生的一系列离子-分子反应产生^[7,8]。图2是实验获得的反应离子迁移谱, 含有单一离子信号是反应离子峰 (RIP)。通过公式(1) — (3) 可以计算出该离子的约化迁移率为 $2.20cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$, 它与文献[9]中报道的 $H^+(H_2O)_3$ ($2.26cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) 和 $H^+(H_2O)_4$ ($2.19cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$) 的约化迁移率接近, 因此反应离子主要包括是 $H^+(H_2O)_3$ 和 $H^+(H_2O)_4$ 。

4.2 甲基异戊酮的离子迁移谱

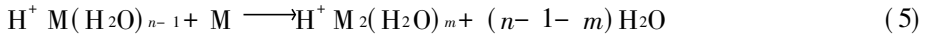
当甲基异戊酮进入仪器后, 反应离子峰 (RIP) 的强度逐渐减小并在它不远处出现产物离子峰。图3是

甲基异戊酮在不同浓度时的离子迁移谱图, 从图中可以看出, 离子产物的个数由甲基异戊酮的浓度决定, 当浓度在 $0.004\mu\text{g/L}$ 时离子峰为一个, 当浓度达到在 $0.1\mu\text{g/L}$ 时离子峰为两个, 当浓度达到 $1\mu\text{g/L}$ 量级时离子峰为一个。从图中还可以看出反应离子峰的强度一直在减小最后消失, 第 2 个离子峰的强度先增大后逐渐减小最后消失, 第 3 个离子峰的强度一直在增大最后达到最大强度。

在甲基异戊酮的实验中, 浓度较低时甲基异戊酮分子与反应离子发生质子转移反应生成质子化甲基异戊酮单体团簇离子:



式中: M ——甲基异戊酮分子; 随着浓度逐渐增大, 单体团簇离子与甲基异戊酮继续反应生成质子化甲基异戊酮二聚体团簇离子:



通过计算可以获得单体离子的约化迁移率为 $1.82\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 二聚体为 $1.49\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

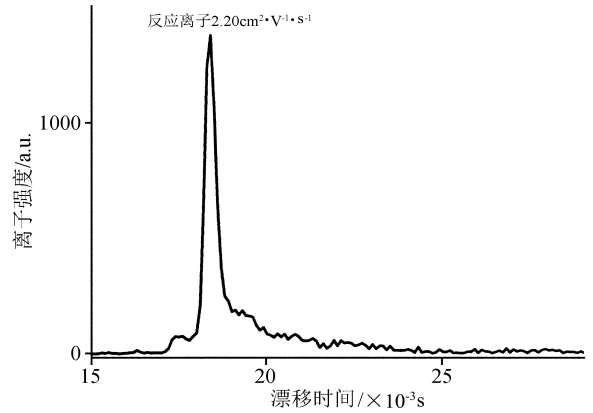


图 2 反应离子高分辨率离子迁移谱

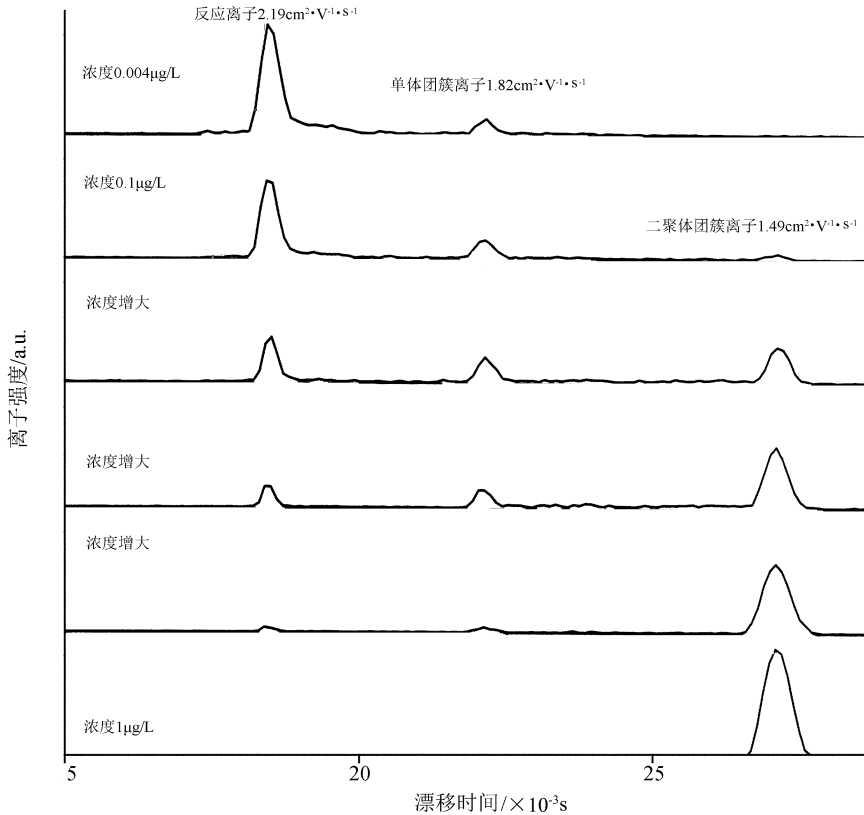


图 3 甲基异戊酮离子迁移谱

5 结论

本文应用自行研制的离子迁移谱仪器制备了反应离子 $[H^+(H_2O)_n]$, 并对甲基异戊酮进行了研究。甲基异戊酮产物离子由浓度决定: 当浓度为 $0.004\mu\text{g/L}$ 时, 产物为质子化甲基异戊酮单体团簇离子; 当浓度在 $0.1\mu\text{g/L}$ 时, 产物为质子化甲基异戊酮单体团簇离子和质子化甲基异戊酮二聚体团簇离子; 当浓度达到 $1\mu\text{g/L}$ 时, 产物为质子化甲基异戊酮二聚体团簇离子。实验中测量了产物离子的约化迁移率分别为 $1.82\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $1.49\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

参考文献

- [1] Eiceman G A, Karpas Z. *Ion Mobility Spectrometry* [M]. Boca Raton: CRC Press, 1994.
- [2] Karasek F W. Plasma Chromatography[J]. *Anal. Chem.*, 1974, **46**(8): 710A—712A.
- [3] Wu C, Siems W F, Hill H H. Secondary Electro Spray Ionization Ion Mobility Spectrometry/Mass Spectrometry of Illicit Drugs[J]. *Anal. Chem.*, 2000, **72**(2): 396—403.
- [4] Asbury G R, Klasmeier J, Hill H H. Analysis of Explosives Using Electro Spray Ionization/Ion Mobility Spectrometry(ESI/IMS) [J]. *Talanta*, 2000, **50**(6): 1291—1298.
- [5] Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H *et al.* Quantitative Analysis of Benzene, Toluene, and *m*-Xylene with the Use of a UV-Ion Mobility Spectrometer[J]. *Field Anal. Chem. Tech.*, 2000, **4**(4): 157—169.
- [6] Hill H H, Simpson G. Capabilities and Limitations of Ion Mobility Spectrometry for Field Screening Applications[J]. *Field Anal. Chem. Tech.*, 1997, **1**(3): 119—134.
- [7] Good A, Durden D A. Ion-Molecule Reactions in Pure Nitrogen and Nitrogen Containing Traces of Water at Total Pressures 0.5—4 Torr. Kinetics of Clustering Reaction Forming $H^+(H_2O)_n$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**(1): 212—221.
- [8] Shahin M M. Mass-Spectrometric Studies of Corona Discharges in Air at Atmospheric Pressures[J]. *J. Chem. Phys.*, 1966, **45**(7): 2600—2605.
- [9] Carroll D I, Dzidic I, Stillwell R N *et al.* Identification of Positive Reactant Ion Observed for Nitrogen Carrier Gas in Plasma Chromatograph Mobility Studies[J]. *Anal. Chem.*, 1975, **47**(12): 1956—1959.

Ion Mobility Spectrometry of Methyl Isoamyl Ketone

HUANG Guo-Dong^{a,b} YIN Xun-Chang^a XU Xiao-Feng^a HAN Hai-Yan^b CHU Yan-Nan^b

^a(School of Physics and Electric Engineering, Anqing Teachers College, Anqing, Anhui 246001, P. R. China)

^b(Anhui Institute of Optic and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China)

Abstract Reaction ion $H^+(H_2O)_n$ was made by the homemade ion mobility spectrometry(IMS) apparatus and mobility spectrum of methyl Isoamyl ketone was studied by IMS. The product ion peaks amount of methyl Isoamyl ketone was decided by concentration. One product ion peak was detectable at the concentration of $0.004\mu\text{g/L}$, and two product ion peaks were detectable at the concentration of $0.1\mu\text{g/L}$ and one product ion peak was detectable above the concentration of $1\mu\text{g/L}$. The proton transfer was occurred between $H^+(H_2O)_n$ as reaction ion and methyl Isoamyl ketone. The products were monomeric cluster ion and dimeric cluster ion. The reduced mobility values for various kinds of ions were obtained from the experiment.

Key words Ion Mobility Spectrometry; Reduced Mobility Value; Methyl Isoamyl Ketone