

## 挥发性有机物同分异构体光电离-离子迁移谱检测研究

李 虎<sup>1,3</sup>, 牛文琪<sup>2</sup>, 王鸿梅<sup>1</sup>, 黄超群<sup>1</sup>, 江海河<sup>1</sup>, 储焰南<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031

2. 安徽农业大学理学院, 安徽 合肥 230036

3. 安徽理工大学理学院, 安徽 淮南 232001

**摘 要** 自行研制的紫外光电离-离子迁移谱装置, 对碳链异构、官能团异构和官能团位置异构的 11 种同分异构体挥发性有机物进行了实验研究, 结果表明, 这些有机同分异构体能够在离子迁移谱中实现分离。得到了 11 种挥发性有机物离子的约化迁移率, 对实验所研究的同分异构体而言, 迁移率大小符合以下规律: 直链 < 分支 < 环状, 一级 < 二级 < 三级, 对位 < 间位 < 邻位, 醇类 < 酮类 < 芳香类。实验中用指数稀释法对 11 种样品进行了定量分析, 利用该方法得到装置检测限达到 ppb~ppm 量级。其中对丙醛、叔丁醇、乙苯、乙醚等同分异构体的光电离离子迁移谱研究均为首次报道。

**关键词** 离子迁移谱; 光电离; 同分异构体; 挥发性有机物

中图分类号: O433.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0029-04

### 引 言

同分异构体在化学中是指具有相同分子式, 但其原子排列不同的物质。其中同系的同分异构体化学性质相似物理性质不同, 而不同系的同分异构体化学性质和物理性质都不同。因此对于同分异构体的检测和区分在物质分析和工业生产中很重要。同分异构体常规的检测技术主要有质谱<sup>[1]</sup>、色谱、光谱等, 但是色谱技术检测时间比较长, 质谱技术对于解离机理未知的物质检测非常困难, 光谱技术探测有限, 而且这些仪器都比较复杂且价格昂贵。

离子迁移谱 (ion mobility spectrometry, IMS) 技术检测速度快、探测灵敏度高, 常被用于危险品、毒品、化学毒剂和大气污染物的快速检测<sup>[2-6]</sup>。IMS 设备通常在大气压下工作, 不需要真空系统, 仪器体积小, 造价低。离子迁移谱技术的这些特点使得它适合对痕量挥发性有机物进行在线监测。IMS 对同分异构体有机物研究的报道较少, 主要包括胺类<sup>[7]</sup>、芳香类<sup>[8]</sup>、醇类<sup>[9]</sup>等有机物, 并且这些同分异构体均属于官能团相同的有机物。

离子迁移谱工作原理是利用大气压条件下弱电场中不同离子具有不同的迁移率, 从而实现离子的分离和检测。Revercomb 和 Mason 从微观分子碰撞的角度, 给出离子迁移

率的微观理论公式<sup>[10]</sup>

$$K = \frac{3Ze}{16N} \sqrt{\frac{2\pi}{\mu kT}} \frac{1}{\Omega}, \left( \mu = \frac{mM}{m+M} \right) \quad (1)$$

其中,  $Z$  和  $e$  分别为离子所带的电荷数和电子电量;  $N$  为中性能迁移气体的数密度;  $\mu$  为离子  $m$  和迁移气体分子  $M$  的约化质量;  $k$  为玻耳兹曼常数;  $T$  为迁移气体的温度;  $\Omega$  为离子分子的碰撞截面。由公式可知 IMS 的分离是基于离子质量、结构、形状和电荷等因素, 因此质量不同或者质量相同而结构不同的离子可以被分离。

从宏观角度分析, 如果离子在迁移电场  $E$  中, 迁移距离为  $L$ , 所用时间为  $t$ , 离子的迁移率可表示为

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

因为离子迁移率  $K$  与迁移气体温度  $T$  和压力  $P$  有关。为了便于不同实验测量的离子迁移率之间比较, 通常将迁移率  $K$  用约化迁移率  $K_0$  表示

$$K_0 = K \frac{P}{101} \frac{273}{T} \quad (3)$$

式中压力  $P$  单位为 kPa, 气体温度  $T$  单位为 K。

实验中, 离子迁移谱装置采用非放射性 Kr 灯为电离源, Kr 灯发射的真空紫外光能量为 10.6 eV, 不会电离空气主要成分  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  和 Ar, 但是可以电离大多数有机物。不同于传统的放射性  $^{63}Ni$  离子源迁移谱, 真空紫外光电离迁移谱

收稿日期: 2011-03-18, 修订日期: 2011-07-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(20907054), 中国科学院创新工程重要方向项目(KGCX2-YW-917)和安徽理工大学博士硕士基金项目资助

作者简介: 李 虎, 1974 年生, 安徽理工大学理学院讲师 e-mail: 94lihu@gmail.com

\* 通讯联系人 e-mail: ychu@aiofm.ac.cn

没有反应离子峰,产生的离子碎片少,有利于产物离子的分辨。同时光电离源不易饱和,还能拓宽 IMS 检测的线性范围。

## 1 实验部分

### 1.1 装置

实验在自主研制的紫外光电离-离子迁移谱(UV-IMS)装置上进行,装置主要由迁移管、高压电源、离子门控制系统、气体处理系统、信号处理系统等几部分组成。图 1 是核心部件迁移管示意图,由离子源、电离区、离子门、漂移区和探测器等部分组成。载气和迁移气体分别从进样口和迁移气体入口相对方向吹入管内,并从离子门前排出。样品分子随载气进入迁移管,经光电离后形成离子。当离子门开启时,离子以脉冲方式进入迁移区,在电场和迁移气体的共同作用下到达探测器,最后经过数据处理形成离子迁移谱线。离子门采用 Bradbury-Nielson 型<sup>[11]</sup>。实验温度为室温。UV-IMS 实验的具体参数,列于表 1 中。

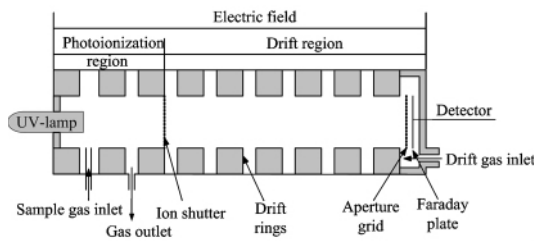


Fig 1 The schematic diagram of the drift tube apparatus

Table 1 Experimental parameters for the UV-IMS

parameters	values
Ionization source	UV lamp, 10.6 eV
Pressure/kPa	101
temperature/K	293
Drift length/cm	7.5
Electric field strength/(V · cm <sup>-1</sup> )	343
Shutter grid interval/μs	150
Drift gas flow/(mL · min <sup>-1</sup> )	600, dry air
Carrier gas flow/(mL · min <sup>-1</sup> )	100, dry air

### 1.2 试剂

实验中使用的有机物试剂均为分析纯,纯度≥99.17% (上海联试化工试剂有限公司)。载气及漂移气体为经分子筛和活性炭过滤的纯净空气。

## 2 结果与讨论

### 2.1 光电离过程

真空紫外灯发出一定波长的光子流,样品分子(M)随载气(C)进入电离室,当样品分子电离电位等于或小于光子能量时,样品分子吸收光子能量直接发生光电离反应生成正离子,放出电子。



实际上在电离区中还会同时存在正离子与电子的复合反应和激发态分子的猝灭,因此电离区需要一定的电场力,使正离子和电子及时分开。

### 2.2 装置精确度

精确度用迁移谱中迁移时间的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)来表示,实验用 2.5 和 5 ppm 两个浓度的丙酮样品。同一天内每隔半小时进行一次,共测九次。每次每个浓度样品重复三次取平均值,所有实验条件维持相同。两个浓度的实验结果基本相同,迁移时间的相对标准偏差不超过 0.15%,装置精确度较好。

### 2.3 同分异构体检测

结构异构的同分异构体大致可以分作三类:碳链异构、官能团位置异构和官能团异构。碳链异构中官能团不发生改变,仅仅是碳主链构型变化;官能团位置异构中官能团同样不发生改变,但其位置发生变化;官能团异构是由于相同原子组成的官能团不同所致。

#### 2.3.1 碳链异构

图 2 为正丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇四种丁醇同分异构体的迁移谱图。每个谱图主峰前的小峰可能是它们的碎片离子峰,且随着碳链的增长,碎片离子增多,谱图越复杂。但每个谱图的主峰迁移时间差别很明显,能够清晰地分辨。其迁移时间分别为:14.03, 13.62, 13.21 和 12.87 ms,通过公式 2 和 3 计算相应的约化迁移率分别为:1.45, 1.49, 1.54 和 1.58 cm<sup>2</sup> · (Vs)<sup>-1</sup>。其中正丁醇与异丁醇,仲丁醇与叔丁醇均为碳链异构,可以看出直链结构的正丁醇比其他三种分支结构的丁醇的迁移率都要小。同时正丁醇、仲丁醇、叔丁醇的迁移率相互比较可以看出一级<二级<三级。

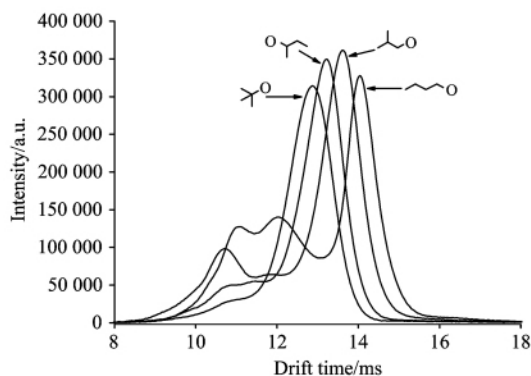


Fig 2 IMS spectra of 1-butanol, 2-methyl propanol, 2-butyl alcohol and 2-methyl-2-propanol

对于苯环上支链位置异构如图 3 所示,给出了二甲苯的三种同分异构体谱图。每个谱图均为单峰结构,迁移时间的差别相对较小。邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯的迁移时间分别为 10.59, 10.63 和 10.69 ms,计算的约化迁移率分别为 1.917, 1.910 和 1.901 cm<sup>2</sup> · (Vs)<sup>-1</sup>。实验中对以上三种样品进行了多次重复测量,均得到了相同的结果,具有较好的再现性,表明其迁移时间的差异并不是由实验误差所引起,并且迁移时间的差值大于相对标准偏差。通过迁移率的比较可以看出对位<间位<邻位。

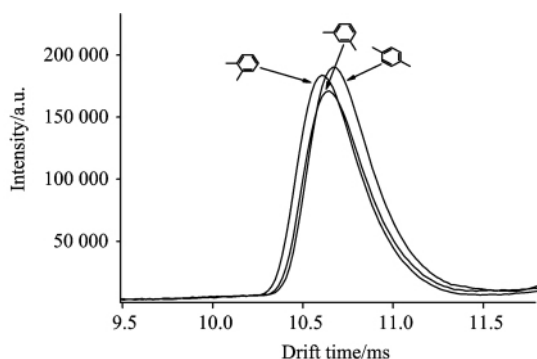


Fig 3 IMS spectra of o-xylene, m-xylene and p-xylene

对于邻二甲苯和乙苯两种样品, 分别是苯环上连接两个甲基和一个乙基, 图 4 中给出了这两种同分异构体的迁移谱图, 两个谱图的主峰迁移时间分别为: 10.59 和 10.74 ms, 相应的约化迁移率为:  $1.92$  和  $1.89 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$ , 可以看出邻二甲苯的迁移时间小于乙苯, 这是因为乙苯的碰撞截面大于邻二甲苯。

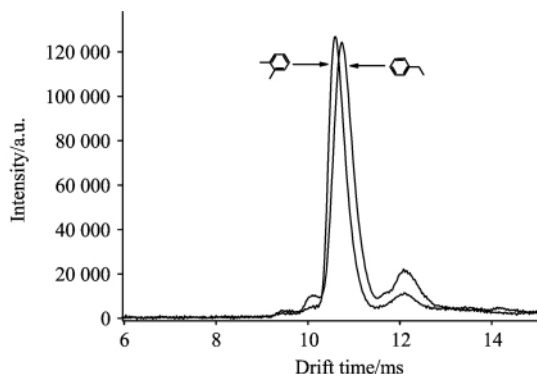


Fig 4 IMS spectra of ethyl benzene and o-xylene

### 2.3.2 官能团位置异构

如图 2 所示, 丁醇的四种同分异构体中, 其中正丁醇与仲丁醇; 异丁醇与叔丁醇都为官能团位置异构。它们之间迁移时间的差异非常明显, 并且峰型也不相同, 因此可以清晰地地区分。产生这种差异的原因是由于它们之间的结构参数不同。根据迁移率的理论计算公式(1)可知四种丁醇异构体的产物离子与漂移气体的碰撞截面有以下规律: 正丁醇 > 异丁醇 > 仲丁醇 > 叔丁醇。有文献报道, 通过电晕放电离子迁移谱测量四种丁醇离子和载气碰撞截面的结果与本文一致<sup>[5]</sup>。

### 2.3.3 官能团异构

图 5 为丙酮和丙醛两种同分异构体的迁移谱图, 其官能团分别为羰基和醛基。从谱图中可以看出两图均为单峰结构, 但峰型上差别很大, 丙酮的峰宽要比丙醛窄很多。两峰的迁移时间分别为: 11.28 和 13.13 ms, 其约化迁移率分别为  $1.80$  和  $1.55 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$ 。产生这种差别的原因除了结构原因外, 还与产物离子的种类和离子碎片产率有关, 因为丙醛的反应活性更强, 产物离子较复杂, 有待于光电离质谱的进一步研究。但对于这两种同分异构体从迁移时间和峰型上非常容易区分。

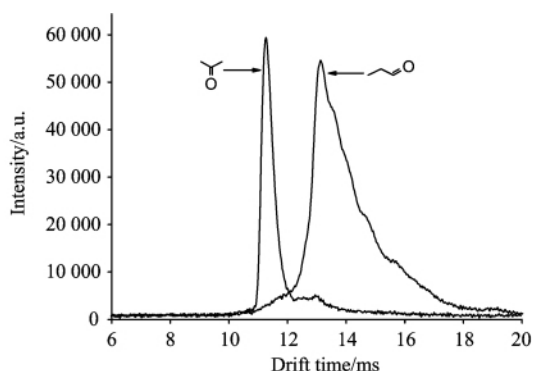


Fig 5 IMS spectra of acetone and propanal

图 6 为乙醚和正丁醇两种同分异构体的迁移谱图, 其官能团分别为醚基和羟基。从谱图中可以看出乙醚为单峰结构, 而正丁醇为多峰结构。乙醚峰与正丁醇主峰的迁移时间分别为: 12.27 和 14.03 ms, 约化迁移率分别为:  $1.65$  和  $1.45 \text{ cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}$ 。这两种同分异构体从峰型和迁移时间上也很容易进行分辨。

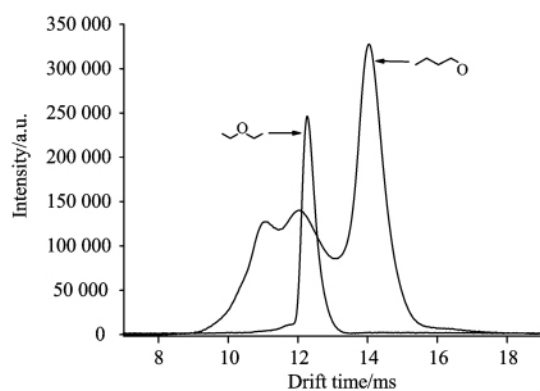


Fig 6 IMS spectra of ethyl ether and 1-butanol

通过对上述 11 种同分异构体有机物的迁移谱实验研究, 计算出相应离子的约化迁移率, 列于表 2。迁移率大小符合以下规律: 直链结构 < 分支结构 < 环状、一级 < 二级 < 三级、对位 < 间位 < 邻位、醇类 < 酮类 < 芳香类。

Table 2 Reduced mobility of the eleven samples

样品	电离能 /eV	分子量	约化迁移率 $K_0$ / $[\text{cm}^2 \cdot (\text{Vs})^{-1}]$
丙酮 acetone	9.7	58.08	1.80
丙醛 propanal	9.96	58.08	1.55
正丁醇 1-butanol	9.99	74.12	1.45
异丁醇 2-methyl-1-propanol	10.02	74.12	1.49
仲丁醇 2-butanol	9.88	74.12	1.54
叔丁醇 2-methyl-2-propanol	9.9	74.12	1.58
乙醚 ethyl ether	9.51	74.12	1.98
乙苯 ethyl benzene	8.77	106.16	1.89
邻二甲苯 o-Xylene	8.56	106.16	1.917
间二甲苯 m-Xylene	8.55	106.16	1.910
对二甲苯 p-Xylene	8.44	106.16	1.901

## 2.4 线性范围和检测限

标准曲线绘制中丙酮的浓度采用指数稀释法制备<sup>[12]</sup>, 图 7 是迁移谱的峰面积与丙酮浓度关系图, 数据点按直线拟合得到检测标准曲线, 相关系数  $R^2 = 0.994$ . 检测限一般定

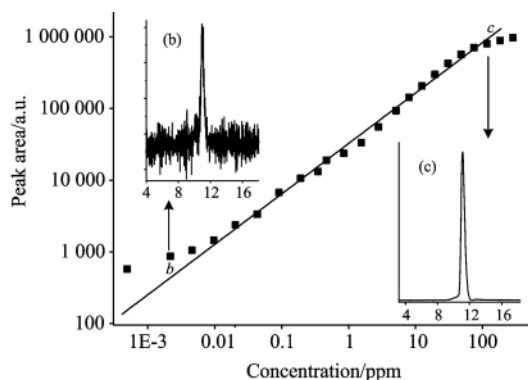


Fig 7 Calibration curve for acetone

义为信噪比为 3 时的测量浓度, 对应图 7 中的 b 点, 此时获得的检测限为 2.1 ppb. 从图 7 可以看出, 我们的光电离迁移谱装置检测的线性范围是 0.015~117.5 ppm, 达到 4 个数量级. 图 7 中还给出丙酮浓度为 2.1 ppb(b 点)和 117.5 ppm(c 点)时的迁移谱图. 对于其他有机物样品的检测限也在 ppb 到几个 ppm 之间.

## 3 结论

通过自行研制的紫外光电离源离子迁移谱装置对三类, 11 种挥发性有机物同分异构体样品进行了检测. 成功地将这些同分异构体进行分离, 获取了它们的离子迁移谱图并得到样品离子的约化迁移率, 装置对样品的检测限可达到 ppb 至 ppm 量级. UV-IMS 作为痕量挥发性有机物气体检测的技术, 因其具有响应速度快、灵敏度高等特点, 可以应用于环境和工业生产中有有机物的分析和监测.

## References

- [1] LI Zi-yao, WEI Jie, ZHANG Bing(李子尧, 魏杰, 张冰). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2001, 18(1): 1.
- [2] Steiner W E, Clowers B H, Matz L M, et al. Analytical Chemistry, 2002, 74(17): 4343.
- [3] Lawrence A H. Analytical Chemistry, 1989, 61(4): 343.
- [4] Eiceman G A, Preston D, Tiano G, et al. Talanta, 1997, 45(1): 57.
- [5] Han H Y, Wang H M, Jiang H H, et al. Chinese Journal of Chemical Physics, 2009, 22(6): 605.
- [6] Karpas Z, Pollevooy Y, Melloul S. Analytica Chimica Acta, 1991, 249(2): 503.
- [7] Karpas Z. Analytical Chemistry, 1989, 61(7): 684.
- [8] Borsdorf H, Neitsch K, Eiceman G A, et al. Talanta, 2009, 78(4-5): 1464.
- [9] Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H, et al. Analytica Chimica Acta, 2001, 431(2): 293.
- [10] Revercomb H E, Mason E A. Analytical Chemistry, 1975, 47(7): 970.
- [11] Bradbury N E, Nielsen R A. Physical Review, 1936, 49: 388.
- [12] Ritter J J, Adams N K. Analytical Chemistry, 1976, 48(3): 612.

# Photoionization Ion Mobility Spectrometry (UV-IMS) for the Isomeric Volatile Organic Compounds

LI Hu<sup>1,3</sup>, NIU Wen-qi<sup>2</sup>, WANG Hong-mei<sup>1</sup>, HUANG Chao-qun<sup>1</sup>, JIANG Hai-he<sup>1</sup>, CHU Yan-nan<sup>1\*</sup>

1. Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Center of Medical Physics and Technology, Hefei Institutes of Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. School of Science, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China

3. Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China

**Abstract** The construction and performance study is reported for a newly developed ultraviolet photoionization ion mobility spectrometry (UV-IMS). In the present paper, an UV-IMS technique was firstly developed to detect eleven isomeric volatile organic compounds including the differences in the structure of carbon chain, the style of function group and the position of function group. Their reduced mobility values were determined and increased in this order: linear<branches<cycles, primary<secondary<tertiary, para-<meta-<ortho- and alcohols <acetones<aromas. The concentrations of analytes were obtained by means of exponential dilution method, and the experiments show that the limit of detection of the homemade UV-IMS was around ppb-ppm.

**Keywords** Ion mobility spectrometry; Photoionization; Isomer; Volatile organic compounds

\* Corresponding author

(Received Mar. 18, 2011; accepted Jul. 5, 2011)