

激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法与装置

申请号: [200710191276.2](#)

申请日: 2007-12-07

申请(专利权)人 [中国科学院安徽光学精密机械研究所](#)
地址 [230031安徽省合肥市蜀山湖路350号1125信箱](#)
发明(设计)人 [王鸿梅](#) [韩海燕](#) [沈成银](#) [李建权](#) [江海河](#) [储焰南](#)
主分类号 [G01N27/70\(2006.01\)I](#)
分类号 [G01N27/70\(2006.01\)I](#)
公开(公告)号 101178381
公开(公告)日 2008-05-14
专利代理机构 [安徽合肥华信知识产权代理有限公司](#)
代理人 [余成俊](#)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710191276.2

[43] 公开日 2008年5月14日

[11] 公开号 CN 101178381A

[22] 申请日 2007.12.7

[21] 申请号 200710191276.2

[71] 申请人 中国科学院安徽光学精密机械研究所
地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号
1125 信箱

[72] 发明人 王鸿梅 韩海燕 沈成银 李建权
江海河 储焰南

[74] 专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司
代理人 余成俊

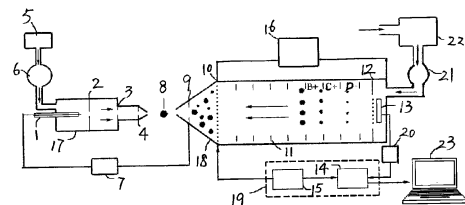
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法与装置

[57] 摘要

本发明公开了激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法及其装置，离子迁移谱的迁移管的离子入口前安装有激发态发生器，激发态发生器、离子迁移谱之间为被测样品放置区间，直接暴露于大气中，激发态发生器包括有放电腔，放电腔内部前端接有放电部件，放电部件后端依次安装有离子过滤门、排斥电极，排斥电极后端是放电腔出口，离子迁移谱的迁移管内安装有离子引入电极。本发明能在开放的大气环境中工作，被测表面不需预处理，可实现物品表面痕量成分的解吸附电离和原位快速检测，可用于表面农药残留分析探测，也适合物品表面毒害危险品检测。具有检测速度快、灵敏度高、装置体积小、操作简单等特点。



- 1、激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法，其特征在于：采用大气压气体放电，放电产生激发态原子、分子及其它带电粒子，通过设置离子门和电极组的电压，去除其中的带电粒子，让载能的激发态原子、分子与被测样品表面碰撞，将被测样品从表面“蒸发”出来，并经过离子分子反应将其离子化，样品离子进入离子迁移谱的迁移管，在离子门开启的瞬间，样品离子以脉冲的形式进入迁移管分离区，不同离子在电场作用下以不同速度运动实现分离并先后到达离子探测极板，获得离子流信号后由数据采集系统进行处理、存储和实时显示。
- 2、激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测装置，包括有离子迁移谱，其特征在于离子迁移谱的迁移管的离子入口前安装有激发态发生器，激发态发生器、离子迁移谱之间为被测样品放置区间，直接暴露于大气中，激发态发生器包括有放电腔，放电腔内部前端接有放电部件，放电部件后端依次安装有离子过滤门、排斥电极，排斥电极后端是放电腔出口，正对离子迁移管入口，放电腔前端入口连接有气源，气源与放电腔之间管路中接有流量控制器；离子迁移谱的迁移管内安装有离子引入电极，排斥电极与离子引入电极之间根据样品离子种类产生电压下降或上升的电场，迁移管与离子分离区联通。

激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法与装置

技术领域

本发明涉及一种物品表面痕量物质探测分析技术，具体是一种激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法与装置，能在敞开的大气环境中工作，可以直接对物品表面痕量物质进行原位的解吸附电离离子迁移谱检测。

背景技术

离子迁移谱技术利用大气压下不同离子在电场中的运动速度不同来实现物质的分离和检测。离子迁移谱技术发明于 20 世纪 60 年代，而其在分析领域的应用则始于 20 世纪中期，在近 10 多年里，离子迁移谱设备已被用于毒害危险品的成分分析。离子迁移谱仪器主要由离子源、反应区、离子门和迁移管等部分组成。其中，离子源的作用是提供电荷供体，使被测物离子化为带电粒子。目前，商用离子迁移谱仪器中使用的离子源主要是放射性 ^{63}Ni 离子源。为了克服 ^{63}Ni 离子源有放射性，仪器管理、维护、废弃处置受放射源法规管制的弊端，近年来，与离子迁移谱技术相结合的其他无放射性离子源逐渐被发展起来，如真空紫外灯或激光光电离离子源、表面电离离子源、电喷雾电离离子源等。已有的这些离子源技术在对物品表面物质进行检测时存在如下难点和不足：

- (1) ^{63}Ni 离子源、真空紫外等光电离源、表面电离源都处于离子迁移谱系统内部，配备这些离子源的离子迁移谱设备在检测固体物品表面痕量物质时，必须用采样器对物品表面进行擦拭取样，再经过加温气化、进样，将检测物引入离子迁移谱内部的离子源区进行离子化。因此，这类离子源离子迁移谱技术难实现物品表面物质的原位检测。除了需要擦拭等取样程序外，还有存在着被测物质的丢失以及被污染的可能。
- (2) 电喷雾电离离子源离子迁移谱通常被用于液体中物质的直接检测，虽然解吸附电喷雾电离技术最近也被用于表面物质的检测分析，但需要使用特殊的电喷雾溶剂，而且溶剂的使用可能会引起周围环境的污染。

- (3) 大气压下的激光解吸附电离可以用于测量固体样品，样品通常需与吸收激光能量后的基质、多孔硅等表面相互作用后离子化，因此激光解吸附电离过程对基质、样品承载物表面、激光波长和能量都有一定的要求。

发明内容

本发明的目的是提供一种激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法与装置，可以在大气压条件下工作，对物品表面基质无特殊要求，能够实现物品表面痕量物质的原位解吸附电离离子迁移谱实时分析探测；可用于表面农药残留原位检测，也适合物品表面粘附的毒害危险品的探测。

本发明的技术方案如下：

激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测方法，其特征在于：采用大气压气体放电，放电产生激发态原子、分子及其它带电粒子，通过设置离子门和电极组的电压，去除其中的带电粒子，让载能的激发态原子、分子与被测样品表面碰撞，将被测样品从表面“蒸发”出来，并经过离子分子反应将其离子化，样品离子进入离子迁移谱的迁移管，在离子门开启的瞬间，样品离子以脉冲的形式进入迁移管分离区，不同离子在电场作用下以不同速度运动实现分离并先后到达离子探测极板，获得离子流信号后由数据采集系统进行处理、存储和实时显示。

激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测装置，包括有离子迁移谱，其特征在于离子迁移谱的迁移管的离子入口前安装有激发态发生器，激发态发生器、离子迁移谱之间为被测样品放置区间，直接暴露于大气中，激发态发生器包括有放电腔，放电腔内部前端接有放电部件，放电部件后端依次安装有离子过滤门、排斥电极，排斥电极后端是放电腔出口，正对离子迁移管入口，放电腔前端入口连接有气源，气源与放电腔之间管路中接有流量控制器；离子迁移谱的迁移管内安装有离子引入电极，排斥电极与离子引入电极之间根据样品离子种类产生电压下降或上升的电场，迁移管与离子分离区联通。

激发态发生器中，纯 He 或 N₂ 气的大气压放电产生含有电子激发态原子 He* 或 N₂* 分子、以及其他带电粒子的气流，通过激发态发生器末端的离子过滤门和排斥电极的作用，去除其中的带电粒子，使得从激发态发生器流出的是激发态 He* 或 N₂* 载能粒子。通过与物品表面的碰撞作用，载能粒子 He* 或 N₂* 将样品从表面“蒸发”出

来，并通过离子反应将其离子化。形成的样品离子在离子引入电极的电场作用下引入迁移管前端入口，迁移管中的样品离子通过离子门的开启以脉冲方式进入迁移管分离区，在迁移管中电场作用下，不同离子被分开，并先后到达迁移管末端的离子探测板，由离子流检测和数据采集系统获得离子强度与离子迁移时间的关系图，根据离子信号峰出现的时间特征以及强度从而得到样品的种类和浓度。迁移管末端有漂移气流进入并沿离子运动的反方向流动，漂移气流作用是冲洗迁移管，维持迁移管壁的清洁。

激发态分子碰撞表面解吸附电离离子迁移谱探测装置中，分析的物品表面直接暴露于大气环境中，通过激发态分子与其碰撞后，物品表面上痕量物质被解吸附和电离，由离子迁移谱进行离子的分离和强度测量，并最终实现表面痕量物质的原位快速检测。

数据采集系统使用的 A/D 芯片，有 16 位精度，转换频率为 100K，A/D 芯片对探测器输出的模拟信号和其他参数模拟信号进行数字化；系统通过 12 位 D/A 芯片控制电压大小。配置的 RS232 通讯端口，用于与 PC 机的数据交换。

本发明所述的离子流检测器件的增益可在 $10^8 \sim 10^{10} \text{V/A}$ 之间调节。实际测量中，样品的浓度在 ppb~ppm 量级时，探测极板接收到的离子信号通常在 pA~nA 量级范围，噪音信号低于 20pA。

本发明所述的气体流量控制器是流量计最大流量为 1L/min，最小调整量为 0.1L/min。

本发明具有以下特点：

- 1). 可在开放的大气环境中对物品表面上痕量物质成分和浓度进行实时测量。
- 2). 属于原位、实时检测，物品样品不需要预处理。
- 3). 装置结构紧凑、重量轻，便于携带，适用于外场使用。

附图说明

图 1 激发态分子碰撞表面解吸附电离离子迁移谱探测装置结构示意图。

图2 激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测物品表面上磷酸三甲酯的谱图。

图3 激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测物品表面上乐果的谱图。

图4 激发态分子碰撞表面解吸电离离子迁移谱探测物品表面上倍硫磷的谱图。

具体实施方式

激发态分子碰撞表面解吸附电离离子迁移谱探测方法与装置见图 1。装置的具体结构是，放电部件 1 和 2 组成大气压放电区，放电部件 1 是一个不锈钢针，放电部件 2 是带孔的不锈钢板，它们之间距离可在 0~20mm 间调节。放电部件 1 和 2 上的电压由直流电源 7 提供，直流电源 7 的输出端与放电部件 1 之间安装有限流电阻，直流电源 7 的输出电压在 0~5KV 范围可调。根据不同的气体种类调整直流电源的输出电压，形成放电，得到含有激发态成分的气流。典型的条件是：若 He 或 N₂ 气的流量为 1L/min，直流电源 7 的输出电压在 1KV~3.5KV 之间，放电部件 1 和 2 之间的间距为 1mm~10mm。放电部件 2 后是离子过滤门 3 和排斥电极 4，其电压通过分压电阻与放电部件 1 和 2 共用直流电源 7，通过离子过滤门 3 上的平行电线间径向电场和排斥电极 4 上的轴向电场去除放电产物中的离子和电子。激发态粒子 He* 或 N₂* 与物品表面碰撞后，表面上的痕量样品物质被解吸附出来，并经离子反应转化为样品离子。排斥电极 4 与离子引入电极 9 之间形成的电场，将样品离子引入离子分离探测系统 18。放电部件 1，放电部件 2，离子过滤门 3，排斥电极 4 组成激发态发生装置 17，安装在一个可进行三维尺寸调整的支架上。

激发态发生器 17 与离子分离探测系统 18 之间是样品解吸附电离区 8，其间距可在 0~50mm 的直线范围内调节，由于扩散作用和环境气体的存在，样品解吸附电离区 8 的长短会影响作用于样品 8 的激发态原子、分子的浓度，进而影响到样品的离子化效率，实际测量中，可根据环境条件的不同，通过监视图 2 中的 24 峰来确定适当的间距 8。

离子分离探测系统 18 从前到后安装的部件依次是吸引电极 9，离子门 10，极板 11，栅网 12 和探测极板 13。电源 16 的输出电压范围为 -10KV~0 和 0~10KV，可根据激发态

解吸附电离离子迁移谱探测的是正离子或负离子来设定。离子门10采用与离子过滤门3相同的结构,开启和关闭时间由数据采集系统19中的信号控制系统15输出的脉冲信号决定。考虑到脉冲宽度对测量信号的分辨、强度的影响,脉冲信号的脉宽通常设为0.2ms,信号周期可根据所测信号时间范围而定。

探测极板13探测到的信号经离子放大部件20由数据采集系统19中的采集和显示单元14采集、显示。数据采集系统19中的控制单元15可发出脉冲信号控制离子门10的开启和关闭,并同步采集和显示单元14。数据采集系统通过RS232通讯端口可与计算机23进行数据交换和存储。气体容器5提供放电所需的纯净气体He或N₂气,流量控制器6控制气体的流量。气泵22和流量计21控制迁移气体在离子分离探测系统18中的流动速度。

图2、图3和图4显示的数据均是扫描8次后的平均值,图2、图3、图4记录过程中的离子门10开启时间为0.2ms。

磷酸三甲脂是一种有机磷类农药的模拟物,用一个直径为1mm的PTFE棒蘸取微量磷酸三甲酯分析纯溶液,并置于图1中的样品电离区8处,当PTFE管末端位于激发态发生装置气流中时,在5.17ms, 6.59ms和8.18ms处出现三个较强的离子峰25, 26和27,谱图如图2所示。

采用测量磷酸三甲脂相同的方法,进行表面微量农药乐果和倍硫磷的测量。测量乐果时,在5.15ms, 5.46ms, 5.66ms处记录到离子峰28, 29, 30,如图3。测量倍硫磷时,在5.48ms, 6.31ms, 6.5ms, 7.52ms记录到离子峰31, 32, 33, 34,如图4。

工作原理是:纯净气体He或N₂在大气压下在放电部件1和2间放电,产生了激发态He*或N₂*、正/负离子以及电子等粒子,经下游离子过滤门3和排斥电极4的共同作用,去除其中的离子和电子,这样离子源气流中就含有大量的激发态He*或N₂*粒子。将物品表面放置于激发态发生器17出口与离子分离探测系统18入口之间的区域,He*或N₂*与环境空气中的样品M作用后,经penning电离、质子转移或电子捕获等反应过程可以形成M⁺, MH⁺, 或[M-H]⁺等样品离子,在激发态发生器17出口和离子分离探测系统18入口之间的电场作用下,这些离子被引导进入离子分离探测系统18,当离子门10开启后,离子以脉冲离子包形式进入迁移区,不同离子在迁移区电场作用下

运动速度有差别，因此被分离并先后到达探测板13，经离子流检测器件20转化为电压信号，由数据采集系统19进行数据采集、存储和显示。获得离子强度与离子在管内迁移时间的关系图——离子迁移谱，与标准样品的数据库比较后，即可获得样品的成分和含量。

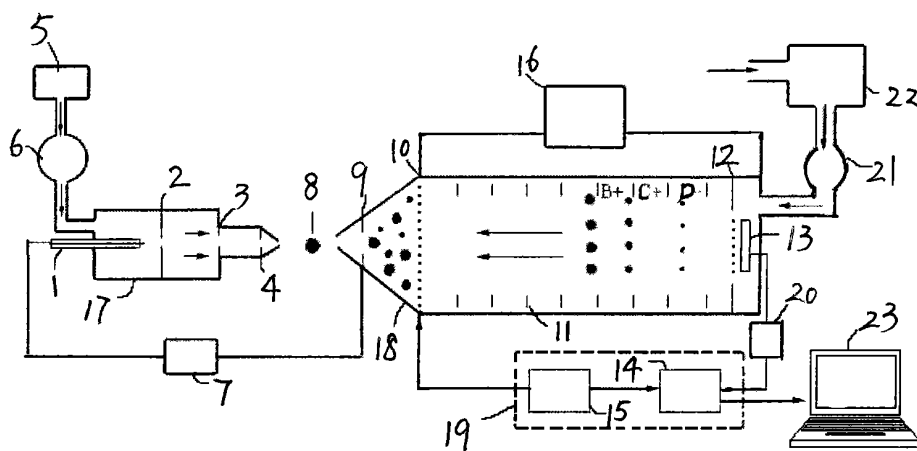


图 1

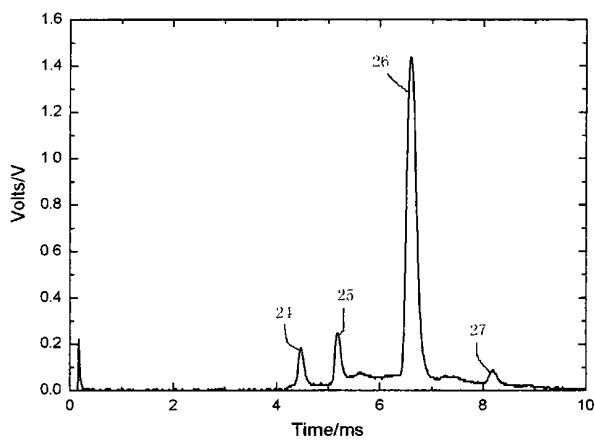


图 2

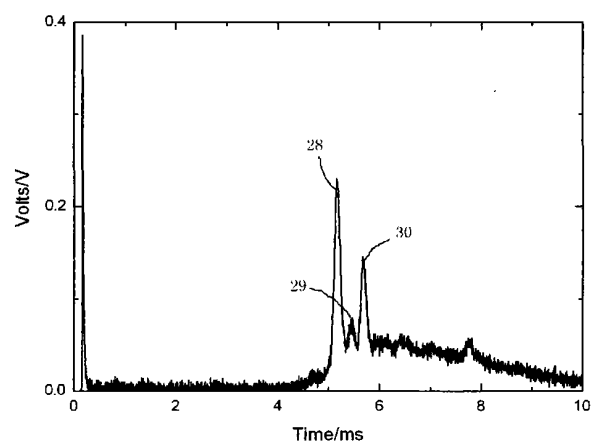


图 3

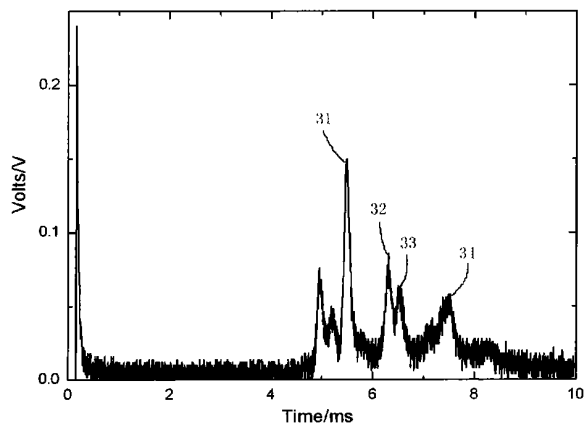


图 4