

酮类有机物放电离子淌度谱研究

黄国栋^{1,2}, 韩海燕¹, 贾先德¹, 金顺平¹,
李建权¹, 王鸿梅¹, 唐晓闯¹, 江海河¹, 储焰南^{1*}, 周士康¹

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, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 安庆师范学院物理与电气工程学院, 安徽 安庆 246001

摘要 离子淌度谱是一种快速检测痕量挥发性有机物的高灵敏方法。在放电离子源离子淌度谱装置上, 研究了八种酮类有机物的离子淌度谱。实验测量了各种离子的约化迁移率, 其中丙酮、正丁酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、环己酮、苯乙酮的实验结果与前人⁶³Ni 放射源离子淌度谱相一致, 而甲基异丙基酮、4-甲基-2-戊酮、环戊酮单体和二聚体离子的约化迁移率则是首次报道。实验测量的约化迁移率与离子质量线性相关, 获得的对酮类有机物检测灵敏度在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级。

关键词 离子淌度谱; 酮; 挥发性有机物

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0593(2007)05-0833-04

引言

离子淌度谱 (ion mobility spectrometry, IMS) 是一种在线检测技术, 它具有很高的检测灵敏度, 特别适合一些挥发性有机物, 如毒品、危险物、化学毒剂和大气污染物等的快速检测^[1,2]。IMS 常用离子源是放射源⁶³Ni, 它性能稳定、体积小、不需要外加电源。但它存在着潜在放射性污染, 这无疑对 IMS 的广泛使用和管理是一个限制。此外, 放射性⁶³Ni 离子源产生的离子数密度有限, 使 Ni-IMS 检测的动态范围较小。因此, 近年来发展非放射离子源方法是 IMS 研究的一个重要研究方向, 目前非放射性离子源有放电电离源、表面电离源、激光电离源、电喷雾电离源等^[3]。放电离子源 IMS 放出的电子密度比 Ni-IMS 大, 因此灵敏度更高, 如 Borsdorf 等用放电离子源 IMS 研究了六类有机物^[4-9], 表明放电离子源比放射性离子源 Ni-IMS 灵敏度高。酮类有机物前人已经用 Ni-IMS 研究过^[10-13], 本文应用无放射性的放电离子源 IMS 研究 8 种酮类有机物, 得到了离子淌度谱, 并分析了与 Ni-IMS 的离子淌度谱的差别。

1 实验

实验在我们研制的放电离子源离子淌度谱装置上进行, 装置原理方框图如图 1 所示。它主要由离子源、离子反应区、

离子门、漂移区、法拉第板离子接收与信号处理系统组成。

使含微量水的空气进入放电离子源区, 经离子-分子反应生成反应物离子。当样品进入后, 就会在反应区与反应物离子发生碰撞, 产生对应的产物离子。在离子门开启时, 离子以脉冲的形式进入漂移区。因为不同质量或结构的离子在电场作用下的迁移率是不同的, 因此具有不同的运动速度, 到达法拉第板的时间也就不同。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, 即离子淌度谱。离子在电场 E 作用下沿电场迁移, 离子运动速度 v 遵从下述规律^[14]

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

其中, E 为电场强度, K 为离子迁移率。

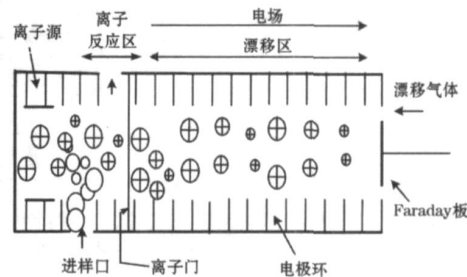


Fig 1 Schematic diagram of ion mobility spectrometer

如果离子在电场中漂移的距离为 L , 漂移时间为 t , 由方

收稿日期: 2006-03-08, 修订日期: 2006-06-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20577049), 安徽省优秀青年科技基金项目 (06045098) 和合肥物质科学研究院院长基金资助

作者简介: 黄国栋, 1979 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生

*通讯联系人

e-mail: ychu@aiofm.ac.cn

程(1)则有

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

在离子淌度谱实验中,由离子淌度谱峰对应的时间 t 、电场 E 、离子漂移距离 L ,由方程(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,通常将迁移率 K 转化为标准条件下的约化迁移率 K_0 表示^[14]

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

实验中漂移管的温度为 20 ,工作压力为 101 kPa,漂移气为纯净的空气。实验所使用的试剂为分析纯,含量大于 99 %。

2 结果与讨论

2.1 反应物离子峰(RIP)的生成

大量质谱实验及离子淌度谱研究表明,含有微量水的空气经过放电后,可以形成反应物离子 $H^+(H_2O)_n$ 。它是由放电离子源所发射的电子首先将 N_2 电离,并经过一系列离子-分子反应所形成的^[15, 16]。

图 2 是使用含微量水的空气经放电后产生的离子淌度谱,其特征是在 18.60 ms 处出现一个反应物离子峰,根据公式(2)和(3),测得该离子的约化迁移率为 $2.17 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,根据前人研究结果,该离子为 $H^+(H_2O)_n$,其中 $n = 1 \sim 5$,在离子淌度谱中通常不能分辨 n 取不同值的 $H^+(H_2O)_n$ 团簇离子^[17, 18]。

2.2 酮的离子淌度谱

当酮样品随着载气进入反应区后,发现反应物离子峰强

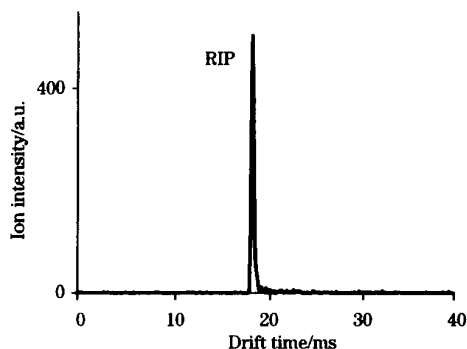


Fig 2 High-resolution ion mobility spectra of RIP

度减小,同时在反应物离子峰更长时间处出现了产物离子峰,实验测量的八种酮的离子淌度谱如图 3 所示,其中,左边图为低浓度时测量的结果,右边图对应高浓度时测量的结果。产物离子峰的个数以及强度与样品的浓度有关,当酮浓度小于几百 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 时出现 1 个峰,当浓度超过几十 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级时出现 2 个峰。

在离子淌度谱实验中,当有机物 M 浓度较低时,只生成质子化单体离子 $MH^+(H_2O)_n$,随着 M 浓度逐渐增加则会出现二聚体离子 $M_2H^+(H_2O)_n$ 。Krylov 等^[11]用 Ni^+ -IMS 研究酮类有机物时发现:当酮类样品 M 加入后,在反应离子峰后出现了 2 个峰,他们结合质谱检测到质子化酮单体离子 $MH^+(H_2O)_n$ 和二聚体离子 $M_2H^+(H_2O)_n$ 。同样,我们认为在实验中观察到的 2 个峰分别属于 $MH^+(H_2O)_n$ 和 $M_2H^+(H_2O)_n$ 离子。

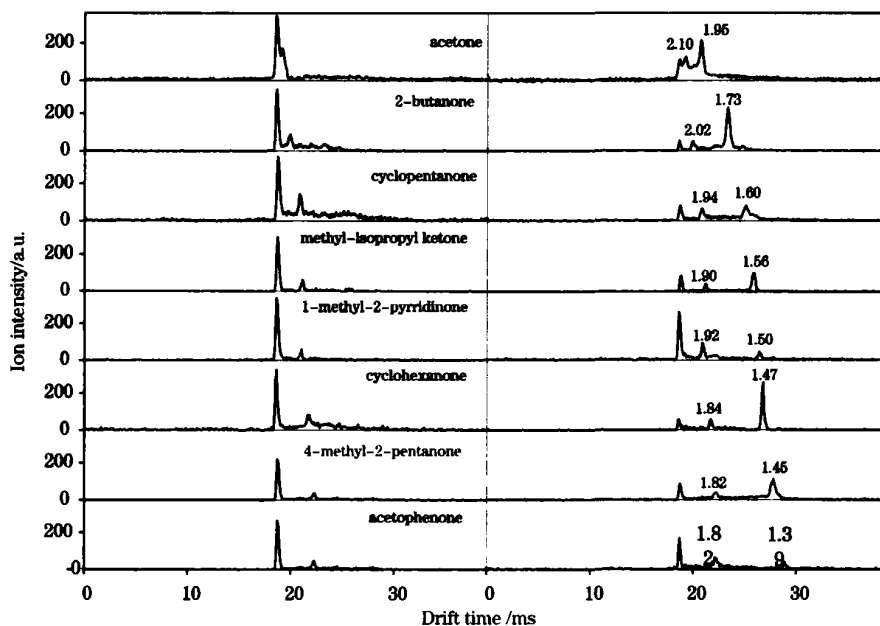


Fig 3 Ion mobility spectra of eight ketones

表 1 给出了实验测量的各种离子的约化迁移率,同时也列出了前人用 Ni-IMS 实验获得的丙酮、正丁酮、1-甲基-2-吡咯烷酮、环己酮、苯乙酮离子的约化迁移率^[12,13],其他三种酮的约化迁移率在公开的文献中没有报道过。可以看出,我们的放电离子淌度谱实验结果与 Ni-IMS 测量的约化迁移率^[12,13]基本一致。

酮种类	本实验		Ni-IMS ^[12,13]	
	单体	二聚体	单体	二聚体
丙酮	2.11	1.95	2.13	1.88
正丁酮	2.02	1.73	2.00	1.69
环戊酮	1.94	1.61	-	-
甲基异丙基酮	1.89	1.56	-	-
1-甲基-2-吡咯烷酮	1.92	1.50	1.94	-
环己酮	1.84	1.47	1.84	1.45
4-甲基-2-戊酮	1.82	1.45	-	-
苯乙酮	1.82	1.39	1.83	1.35

图 4 是酮的产物离子约化迁移率与质量关系图。从图中我们可以看出约化迁移率与质量线性相关,约化迁移率基本

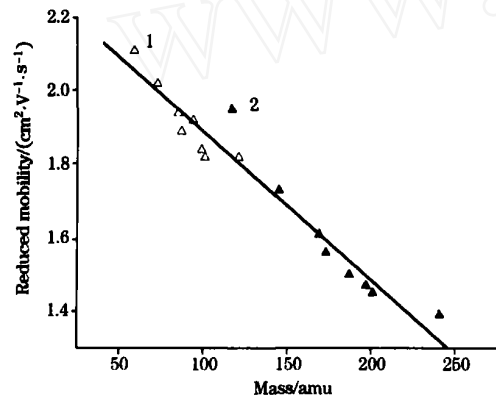


Fig 4 Dependence of reduced mobility on ionic mass
1: Monomer ion; 2: Dimer ion

上随着离子质量的逐渐增大而减小。这种现象与 Karpas^[10]使用 Ni-IMS 研究酮类有机物离子淌度谱时获得的结果是一致的。

2.3 检测限的测定

实验中采用指数稀释法进行检测限的标定。作为例子,图 5 给出了环己酮浓度与信号强度的关系,根据线性拟合方程以及标准偏差计算,可以得到探测下限为 1.3 ng · L⁻¹。用同样的方法得到其他七种酮的探测下限在 ng · L⁻¹量级。

本实验获得的对酮类有机物的探测灵敏度比传统的放射性离子源 Ni-IMS 技术^[19]要高 30 倍,说明放电源 IMS 比 Ni-IMS 更灵敏。

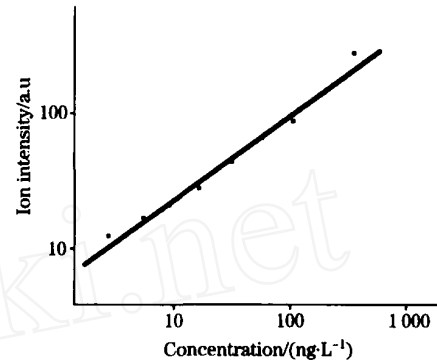


Fig 5 Dependence of the spectral intensity on the concentration of cyclohexanone

3 结 论

利用放电离子源离子淌度谱,研究了八种酮类有机物离子淌度谱,并测量了它们的约化迁移率,结果与前人 Ni-IMS 基本一致,说明酮类有机物在两种离子源 IMS 中发生了相似的离子转化过程。本实验首次报道了甲基异丙基酮、4-甲基-2-戊酮和环戊酮产物离子的约化迁移率。

参 考 文 献

- [1] LI Fang, XIE Zhi-yong, Schmidt H, et al (李 芳, 谢志永, Schmidt H, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 1025.
- [2] ZHANG Zhuo-yong, CHEN Guo-xiang, Harrington P B (张卓勇, 陈国祥, Harrington P B). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1530.
- [3] Baumbach J I, Eiceman G A. Appl. Spectrosc., 1999, A53: 338.
- [4] Borsdorf H, Schelhorn H, Flachowsky J, et al. Anal. Chim. Acta, 2000, 403: 235.
- [5] Borsdorf H, Nazarov E G, Eiceman G A. J. Am. Soc. Mass. Spectrom., 2002, 13: 1078.
- [6] Borsdorf H, Eiceman G A, Nazarov E G, et al. Int. J. Ion Mobility Spectrom., 2001, 4: 96.
- [7] Borsdorf H, Rudolph M. Int. J. Ion Mobility Spectrom., 2000, 3: 1.
- [8] Borsdorf H, Eiceman G A, Nazarov E G, et al. Int. J. Ion Mobility Spectrom., 2001, 4: 9.
- [9] Borsdorf H, Schelhorn H, Flachowsky J, et al. Int. J. Ion Mobility Spectrom., 1999, 1: 9.
- [10] Karpas Zeev. Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes, 1991, 107: 435.
- [11] Krylov E, Nazarov E G, Miller R A, et al. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 5437.
- [12] Wessel M D, Sutter J M, Jurs P C. Anal. Chem., 1996, 68: 4237.
- [13] Ewing R G. Kinetic Decomposition of Proton Bound Dimer Ions with Substituted Amines in Ion Mobility Spectrometry, PhD. Dissertation, New Mexico State University, 1996.
- [14] Hill H H, Simpson G. Field Anal. Chem. Technol., 1997, 1: 119.
- [15] CHENG Ping, WANG Hong-mei, LI Jian-quan, et al (程 平, 王鸿梅, 李建权, 等). Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报), 2002, 18: 232.
- [16] Eiceman G A, Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- [17] Carrol D I, Dzidic I, Stillwell R N, et al. Anal. Chem., 1975, 47: 1956.
- [18] Kim S H, Betty K R, Karasek F W. Anal. Chem., 1978, 50: 2006.
- [19] Stach J, Baumbach J I. Int. J. Ion Mobility Spectrom., 2002, 5: 1.

Discharge Ion Mobility Spectrometry of Ketonic Organic Compounds

HUANG Guo-dong^{1,2}, HAN Hai-yan¹, JIA Xian-de¹, JIN Shun-ping¹, LI Jian-quan¹, WANG Hong-mei¹,
TANG Xiao-shuan¹, JIANG Hai-he¹, CHU Yan-nan^{1*}, ZHOU Shi-kang¹

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

2. School of Physics and Electric Engineering of Anqing Teachers College, Anqing 246001, China

Abstract Ion mobility spectrometry (IMS) is a sensitive technique for fast on-line monitoring trace volatile organic compounds based upon the mobilities of gas phase ions at ambient pressure in weak electric field. In the present work, protonated water reactant ions were successfully prepared, and eight ketones were studied on a homemade high-resolution IMS apparatus using a discharge ionization source. The reduced mobility values of all ions were derived from the observed ion mobility spectra. The experimentally determined reduced mobilities for acetone, 2-butanone, 1-methyl-2-pyrrolidinone acetophenone, cyclohexanone and product ions were compared with the previously reported values in the Ni-IMS, indicating that they are in good agreement. The reduced mobilities of methyl isopropyl ketone, 4-methyl-2-pentanone and cyclopentanone ions were given for the first time. The ionization process for organic compounds in the authors' discharge ion mobility spectrometer is suggested to be similar to Ni-IMS system, i. e. the proton transfer reactions produce protonated ketone ions. In addition, a linear correlation was found between the reduced mobilities of the ketone ions and their molecular masses. Qualitative measurements show that the limit of detection is in the $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ order of magnitude in the authors' discharge ion mobility spectrometer.

Keywords Ion mobility spectrometry; Ketone; Volatile organic compounds

* Corresponding author

(Received Mar. 8, 2006; accepted Jun. 16, 2006)