

便携式气相色谱-质谱联用仪的研制及应用

李晓旭^{1,2} 刘立鹏² 马乔² 俞建成^{1,2} 郑毅² 吴文明² 王健^{*2}

¹(杭州电子科技大学电子信息学院 杭州 310018)

²(聚光科技(杭州)股份有限公司 杭州 310052)

摘要 将双曲面三维离子阱质谱技术与低热容气相色谱技术相结合,研制了便携式气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)。此仪器主要由进样系统、低热容气相色谱模块、气质接口以及小型化离子阱质谱模块等构成,其主机重量小于 14 kg,体积为 44 cm×36 cm×22 cm,功耗小于 100 W。该仪器中的离子阱质谱仪系统具有 15~550 amu 的质量范围,在全质量范围内质量分辨率优于 0.5 amu(FWHM),最高扫描速率可达 10000 amu/s,此系统还具有三级质谱分析功能。采用此便携式 GC-MS 分别测试环境标准样品 EPA TO-14 和 EPA 624,结果表明,仪器具有定性能力强、分析速度快、检测灵敏度高、功耗小以及便携性能优等特点,可对空气、水体、固态废弃物中的有毒有害物质进行现场分析和检测。

关键词 便携式;气相色谱-质谱联用仪;离子阱质谱;低热容气相色谱;多级质谱

1 引言

近年来,环境污染问题日趋严重,化工原料泄漏等突发事件增多,地质灾害频发,生化恐怖袭击威胁加剧,严重危害人们的生命财产和国家安全。在当前形势下,各领域对现场快速分析和检测的需求越来越迫切。在众多的分析仪器中,气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)具有灵敏度高、定性准确和分析速度快等优点,为环境污染物、化工原料和化学战剂等有害物质的检测提供了理想的解决方案^[1]。但是,传统的台式 GC-MS 体积大、功耗高、对工作环境要求苛刻,无法满足现场分析的需求。因此,研制具有快速响应和现场分析能力的便携式 GC-MS 已成为当今分析仪器领域的研究热点^[2~5]。

离子阱^[6]由于具有结构简单和对真空度要求低等优点,是实现质谱仪器小型化的最佳选择。矩形离子阱^[7,8]、圆柱形离子阱^[9,10]和环形离子阱^[11,12]等离子阱质量分析器都被成功用于制造小型化的质谱仪。这类质量分析器由于电极形状的简化或改变,其内部电场中耦合了较多的高阶电场,导致其质量分辨率和质量扫描速率等关键性能受到较严重的影响。色谱仪小型化的关键在于减小仪器的体积和功耗。传统的色谱柱温箱体积大、能耗高,无法满足小型化的要求。近年来发展的低热容色谱柱具有体积小、功耗低、升降温速度快等特点,为实现小型化色谱仪奠定了基础。虽然国外有较多研究机构和仪器公司进行了便携式 GC-MS 的研究,但真正的商业化便携式 GC-MS 产品较少,主要有美国 Inficon 公司的 HAPSITE 和 Torion 公司的 Guardion 7。

随着国家对高端分析仪器的大力支持和投入,我国在色谱和质谱技术方面正处于快速发展的时期,从事色谱质谱仪器研究的科研院所和企业增多,并在核心技术和产品上都取得了系列突破,包括矩形离子阱技术^[13,14]、数字离子阱技术^[15]、阵列离子阱技术^[16]、飞行时间质谱仪、色谱-四极杆质谱联用仪、色谱仪等。上述研究大多针对传统的台式仪器,而在便携式 GC-MS 方面的研究较少,国内尚未推出商业化的便携式 GC-MS 产品,目前使用的便携式 GC-MS 均为国外进口产品。进口产品不仅价格高昂,而且其使用和维护成本非常高,极大阻碍了该技术在我国的普及,严重削弱了我国在相关领域内的应急监测和快速反应能力。本研究自主研发了基于双曲面三维离子阱技术和低热容色谱技术的便携式 GC-MS 仪器,简述了其总体设计及主要结构,并给出了仪器的性能测试结果。

2 实验部分

2.1 仪器系统设计

2011-06-20 收稿;2011-08-30 接受

本文系国家科技支撑计划资助项目(No. 2009BAK60B03)

* E-mail: jian_wang@fpi-inc. com

便携式 GC-MS 系统主机尺寸为 44 cm×36 cm×22 cm，重量小于 14 kg，功耗低于 100 W。进行现场分析时，通过随机的附件箱提供电源和载气，附件箱中包含一块可充电的锂电池和高压氮气瓶，附件箱总重量小于 3 kg，其中电池续航能力超过 2 h，气瓶可支持仪器工作 12 h 以上。仪器内置工控机系统和 LCD 触摸屏，无需额外的计算机即可实现样品分析和数据处理等所有功能。此仪器的数据处理系统具备谱峰识别、背景扣除、重叠峰解卷积等功能，能对多组分的被测物质进行准确定性和定量分析。

本仪器主要由离子阱质谱模块、气相色谱模块及进样系统等组成，如图 1 所示。进样系统中设计了微型采样泵和采样探头，可直接对气体样品进行采样。样品首先在前处理模块中富集，再经色谱分离模块分离，通过气-质接口进入离子阱质谱模块中进行质量分析，最后经数据处理得到定性和定量分析结果。为满足水体和固体废弃物的现场检测需求，本系统还设计了与其配套的便携式吹扫捕集仪和静态顶空装置。

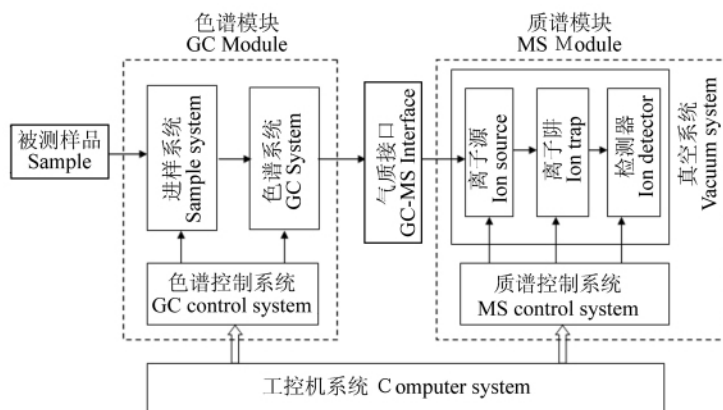


图 1 便携式 GC-MS 系统结构框图

Fig. 1 Schematic diagram of portable GC-MS

2.2 离子阱质谱模块

离子阱质谱模块中采用了经典的双曲面三维离子阱作为质量分析器。离子阱的几何尺寸约为常规离子阱的 1/2，因此可减小驱动离子阱的射频电压的幅度，从而降低仪器的功耗。为补偿由于电极切割和端盖电极开孔带来的电场畸变，离子阱的两个端盖电极之间的距离向外拉伸 11%，添加了适当比例的正八级场成分，以提高离子阱的分析性能。离子阱工作在 1.2 MHz 的射频电压下，更高的射频束缚电压频率可提高离子阱的质量分辨率和存储效率。离子阱采用不锈钢加工而成，其电极表面经过惰性化处理，以提高离子阱的抗污染能力，降低分析过程中的化学背景噪声。

离子阱质谱模块的真空腔采用全铝加工，以微型分子涡轮泵和隔膜泵级联的方式获取真空，其中分子涡轮泵的最大抽速为 11 L/s。该真空系统可获得最高真空度优于 10^{-5} torr。在分析过程中，将氦气作为缓冲气引入离子阱中，以提高离子存储效率和质量分辨率。实时监控真空系统内的气压，可在发生真空异常时及时关闭灯丝、电子倍增器和射频电源等，保护仪器的关键部件不受损害。

仪器采用了脉冲式内部电子轰击电离的方式，并在离子阱工作中使用了离子数目自动控制技术（AICC），不仅在避免空间电荷效应的同时最大限度提高了仪器的灵敏度，而且扩展了离子阱质谱仪的动态范围。离子阱采用了共振激发技术，离子出射前已经在共振激发信号的作用下逃离离子阱中央的高密度电荷区域，有效消除了空间电荷效应，使离子阱在储存较多离子时仍然可获得较高的质量分辨率。

2.3 气相色谱模块

气相色谱模块的主要功能是实现样品分离，它主要包括吸附热解吸模块、色谱柱分离模块、电子压力控制模块和多通道流路切换模块。吸附热解吸模块采用了动态吸附热解吸技术，可根据样品浓度自动调整采样时间，提高仪器动态范围，适用于 ppt-ppm 量级的样品分析。气相色谱模块中使用了 LTM 色谱柱（25 m×0.32 mm×1.0 μm）对样品进行分离。该 LTM 色谱柱可实现七阶八段程序控制升温，最大升温速率为 100 °C/min，最高温度可达 250 °C。同时，气相色谱模块中采用了自主设计的高精度电子流量/压力控制模块，使色谱系统在恒压控制模式和恒流控制模式下均可工作。

本仪器采用了膜分离技术的气质接口，在维持离子阱工作所需真空的同时，保证了气相色谱系统分离后的样品高效进入质谱仪中，进而被检测和分析。

2.4 仪器性能指标

表 1 给出了所研制的 Mars-400 便携式 GC-MS 与国外进口仪器的主要性能指标对比情况，从表 1 可见，本仪器主要性能指标已达到且部分指标优于国外同类产品。

表 1 便携式 GC-MS 产品性能指标对比
Table 1 Specifications of portable GC-MS

仪器性能指标 Performance	Inficon HAPSITE	Torion guardion 7	聚光科技 FPI Mars-400
仪器重量 Weight	21 kg (含电池 With battery)	13 kg(含电池 With battery)	17 kg(含电池 With battery)
仪器体积 Dimension	46 cm×43 cm ×18 cm	47 cm×36 cm ×18 cm	44 cm×36 cm ×22 cm
质量分析器 Mass analyzer	四极杆 Quadrupole mass filter	环形离子阱 Toroidal ion trap	双曲面离子阱 Quadrupole Ion Trap
质量范围 Mass range	45~300 amu	50~500 amu	15~550 amu
质量分辨率 Mass resolution	<1 U	(50~230 amu) <1 U	<0.5 U
扫描速率 Scan rate	1000 amu/s	7500 amu/s	10,000 amu/s
多级质谱分析 MS ⁿ	不具备此功能 Not support	不具备此功能 Not support	三级质谱分析 MS ³
谱库检索 Library	NIST; AMDIS;	自建谱库 User library	NIST; AMDIS; 自建谱库 User library
检测下限 Detection limit	<1 µg/L	<1 µg/L	<1 µg/L
动态范围 Dynamic range	10 ⁶	10 ⁴	10 ⁵

3 结果与讨论

3.1 质量分辨率及质量范围

使用全氟三丁胺(PFTBA)对仪器进行了质量上限和质量分辨率测试。实验中设置质量扫描范围为 35~560 amu，质量扫描速率为 10000 amu/s，得到 PFTBA 的质谱如图 2a 所示。实验表明，此离子阱质谱仪的质量范围上限可达到 550 amu，且在整个质量范围内优于单位质量分辨率，m/z 502 的质谱峰半峰宽(FWHM)小于 0.5 amu，实际质量分辨率超过 1000。在对仪器质量范围下限进行测试时，设置仪器的质量扫描范围为 10~45 amu，质量扫描速率为 10000 amu/s，直接检测真空腔背景中的水和空气(图 2b)。结果表明，该质谱系统质量范围下限低于 15 amu。

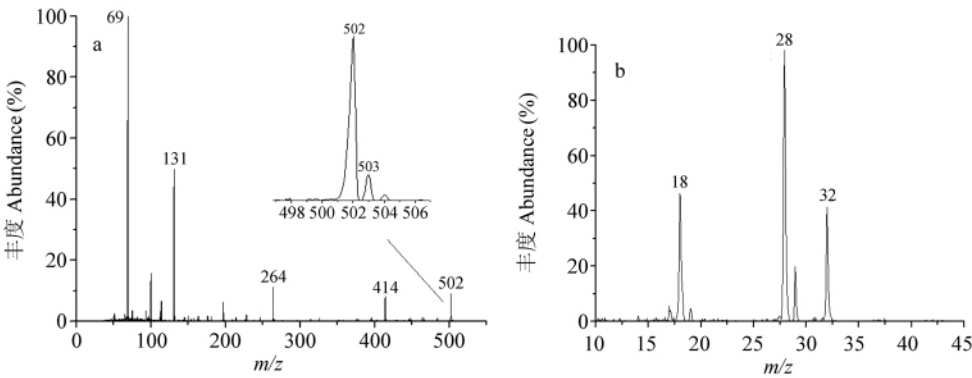


图 2 全氟三丁胺(a)和背景中水和空气(b)的质谱图
Fig.2 Mass spectra of perfluorotributylamine (PFTBA) (a) and backgrund of water and air (b)

3.2 多级质谱分析

使用了 PFTBA 对本仪器的多级质谱分析性能进行了测试，实验过程如下:通过质量隔离得到 m/z 502 的离子的质谱峰，质量隔离窗口为 3 amu，隔离后的质谱峰如图 3b 所示;对隔离后的离子进行碰撞诱导解离(CID)，得到子离子的质谱峰，即二级质谱图(图 3d);进一步对二级质谱分析中产生的 m/z 264 的子离子进行隔离和 CID，得到三级质谱图(图 3c)。理论上，上述隔离和 CID 的过程还可继续重复操作，以实现四级及以上的多级质谱分析。

3.3 快速分析

本仪器具有快速分析和 GC-MS 联用两种分析模式，可满足不同的需求。分析简单组分样品(例如化学品运输车辆的泄漏事故)时，可选择快速分析模式对样品进行快速定性，确定污染物种类，实现快速筛查的目的;分析复杂体系中的痕量样品时，可选择 GC-MS 联用模式，对样品进行准确的定性和定量分

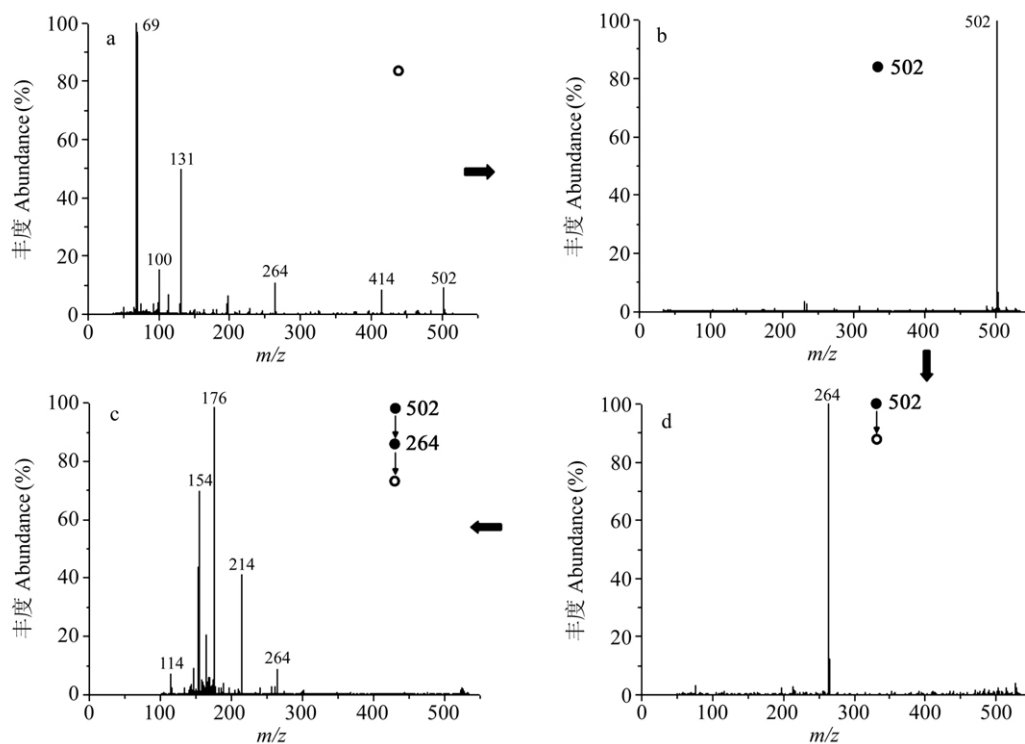


图 3 PFTBA 的多级质谱分析

Fig. 3 Tandem mass spectra of PFTBA

a. PFTBA 全谱图; b. 对 m/z 502 的离子选择存储; c. 三级质谱图; d. 二级质谱图a. Mass spectra of PFTBA; b. SIS of m/z 502; c. Spectra of MS^3 ; d. Spectra of MS^2 .

析。

在快速分析模式下,样品直接通过采样流路进入质谱仪,并使用 NIST 标准谱库检索的方法对被测物质进行定性分析。实验中对甲苯等 9 种挥发性有机物进行了快速检测,得到样品的总离子流图(TIC)见图 4。结果表明,在快速分析模式下,便携式 GC-MS 系统的响应时间小于 10 s,得到的质谱图与 NIST 标准谱库的匹配度大于 75%。

3.4 环境空气监测

本仪器的吸附热解吸装置能有效捕捉空气中的微量及痕量 VOCs,检出限可达 10^{-9} 量级,对部分物质低至 10^{-10} 量级。图 5 为使用便携式 GC-MS 测定 39 种 VOCs 标准气体(浓度: 2×10^{-8} (V/V),进样量:200 mL)得到的总离子流图。除了氯甲烷未能检出外,其它化合物都能得到良好的分离和识别。

3.5 水中 VOC 监测

吹扫/捕集技术的富集倍率高,对样品需求量少,本技术与 GC-MS 联用,可以对水中的痕量 VOCs 进行准确定性和定量分析。此便携式 GC-MS

配备的便携式吹扫捕集仪使该系统能够用于被污染水体中的挥发性有机物的检测。实验中使用的被测样品为 EPA 624 混合标样的水溶液(浓度: $50 \mu\text{g/L}$, 体积:20 mL),吹扫气为氦气,吹扫速率为 40 mL/min,吹扫时间为 10 min。通过吹扫、富集、分离和检测后得到 29 种挥发性卤代烃及氯苯类化合物的总离子流图(图 6)。实验表明,Mar-400 便携式 GC-MS 可对水中挥发性有机物进行快速分析和鉴定。

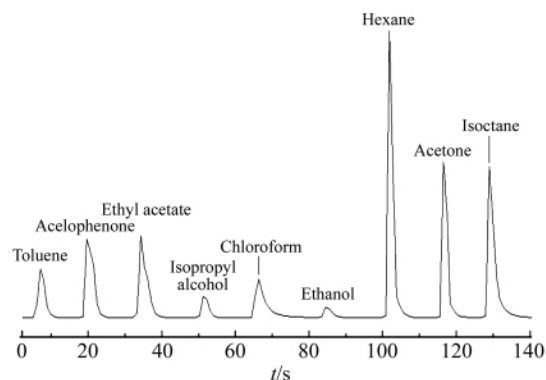


图 4 高浓度样品快速分析

Fig. 4 Rapid analysis of high concentration samples

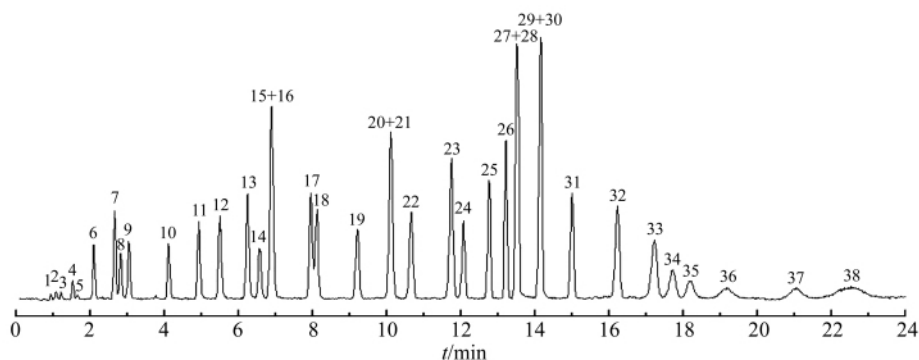


图 5 TO-14 VOCs 标准气体的总离子流图

Fig. 5 Total ion chromatogram of EPA TO-14 method VOCs standard

1. Dichlorodifluoromethane; 2. Dichlorotetrafluoroethane; 3. Chloroethene; 4. Bromomethane; 5. Chloroethane; 6. Trichloromonofluoromethane; 7. 1,1-Dichloroethene; 8. Trichlorotrifluoroethane; 9. Dichloromethane; 10. 1,1-Dichloroethane; 11. cis-1,2-Dichloroethene; 12. Trichloromethane; 13. 1,1,1-Trichloroethane; 14. 1,2-Dichloroethane; 15. Benzene; 16. Carbon tetrachloride; 17. Trichloroethylene; 18. 1,2-dichloropropane; 19. cis-1,3-Dichloropropene; 20. Toluene; 21. trans-1,3-Dichloropropene; 22. 1,1,2-Trichloroethane; 23. Tetrachloroethylene; 24. 1,2-Dibromoethane; 25. Chlorobenzene; 26. Ethylbenzene; 27. 1,3-Dimethylbenzene; 28. 1,4-Dimethylbenzene; 29. Styrene; 30. 1,2-Dimethylbenzene; 31. 1,1,2,2-Tetrachloroethane; 32. 1,3,5-Trimethylbenzene; 33. 1,2,4-Trimethylbenzene; 34. 1,3-Dichlorobenzene; 35. 1,4-Dichlorobenzene; 36. 1,2-Dichlorobenzene; 37. 1,3,5-Trichlorobenzene; 38. Hexachlorobutadiene

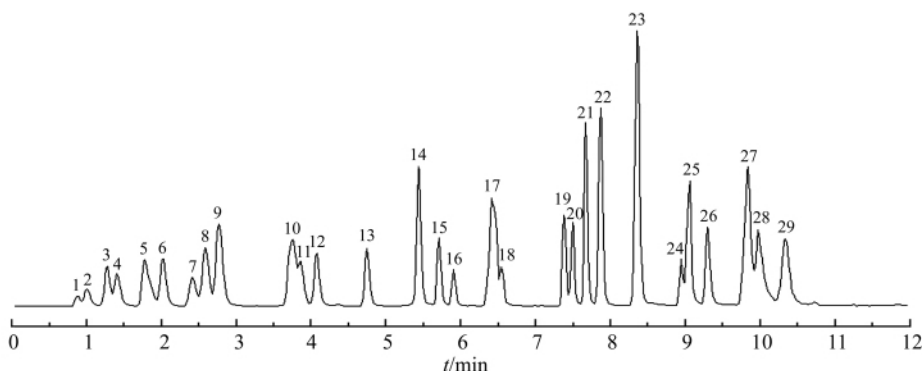


图 6 水中 EPA624 标样经吹扫/捕集-GC-MS 的总离子流图

Fig. 6 Total ion chromatogram of a 29 component EPA Method 624 volatile halocarbon compound mixture

1. 1,1-Dichloroethene; 2. Dichloromethane; 3. cis-1,2-Dichloroethene; 4. 1,1-Dichloroethane; 5. trans-1,2-Dichloroethene; 6. Trichloromethane; 7. 1,1,1-Trichloroethane; 8. 1,2-dichloropropane; 9. Benzene; 10. Trichloroethylene; 11. Dibromoethane; 12. Bromodichloromethane; 13. 1,3-Dichloropropene; 14. Toluene; 15. 1,1,2-Trichloroethane; 16. 1,3-Dichloropropane; 17. Diobromochloromethane; 18. 1,2-Dibromoethane; 19. Chlorobenzene; 20. Tetrachloroethylene; 21. Ethylbenzene; 22. o-Xylene; 23. Styrene; 24. 1,1,2,2-Tetrachloroethane; 25. 1,2,3-Trimethylbenzene; 26. Bromobenzene; 27. 3-Chlorotoluene; 28. 4-Chlorotoluene; 29. 1,2,4-Trimethylbenzene.

本便携式 GC-MS 仪器适用于空气、水体和固态废弃物中微量及痕量挥发性有机物的定性定量分析,具有分析快速、轻便易用,定性准确和灵敏度高等优点,能够满足复杂条件下的现场应急检测需求。

References

- 1 Santos F J, Galceran M T. *J. Chromatogr. A*, **2003**, 1000(1-2): 125~151
- 2 Smith P A, Roe M T A, Sadowski C, Lee E D. *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, **2011**,

- 8(3): 129~138
- 3 Justin D F, William F B, Robert A F, Amy E G, Benjamin S, Leslie H V. *Journal of Environmental Sciences*, **2009**, 21: 1005~1008
 - 4 Smith P A, Sng M T, Eckenrode B A, Leow S Y, Koch D, Erickson R P, Jackson Lepage C R, Hook G L. *J. Chromatogr. A*, **2005**, 1067(1-2): 285~294
 - 5 Henk L C M, Jacek P D, Neil S A, William H M, David J W. *Field Analytical Chemistry & Technology*, **2000**, 4(1): 3~13
 - 6 March R E. *Journal of Mass Spectrometry*, **1997**, 32: 351~369
 - 7 Gao L, Song Q Y, Patterson G E, Cooks R G, Ouyang Z. *Anal. Chem.*, **2006**, 78(17): 5994~6002
 - 8 Ouyang Z, Wu G X, Song Y S, Li H Y, Plass W R, Cooks R G. *Anal. Chem.*, **2004**, 76(16): 4595~4605
 - 9 Badman E R, Johnson R C, Plass W R, Cooks R G. *Anal. Chem.*, **1998**, 70(23): 4896~4901
 - 10 Wells J M, Badman E R, Cooks R G. *Anal. Chem.*, **1998**, 70(3): 438~444
 - 11 Jesse A C, Jacolin A M, Samuel E T, Joseph L O, Tolley H D, Stephen A L, Edgar D L, Douglas W L, Milton L L. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2008**, 19: 1425~1434
 - 12 Stephen A L, Alan A R, Miao W, Milton L L, Edgar D L, Samuel E T, James R O, Jeffrey L J, Randall W W. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2006**, 17: 916~922
 - 13 HUANG Ze-Jian, BAI Gang, JIANG You, ZHANG Xiao-Hua, XIONG Xing-Chuang, FANG Xiang (黄泽建, 白岗, 江游, 张小华, 熊行创, 方向). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(3): 413~418
 - 14 JIANG Jie, FEI Qiang, JIN Wei, LI Ming, PANG Xiao-Dong, LI Bin, FAN Zhi-Yong, XU Xiao-Yu, ZHOU Jian-Guang, JIN Qin-Han (姜杰, 费强, 金伟, 李明, 庞晓东, 李彬, 范志勇, 许晓宇, 周建光, 金钦汉). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2007**, 35(9): 1387~1390
 - 15 LI Xiao-Xu, JIANG Gong-Yu, DING Li, WANG Yuan-Yuan, DING Chuan-Fan (李晓旭, 蒋公羽, 丁力, 汪源源, 丁传凡). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2008**, 36(9): 1397~1402
 - 16 Li X X, Jiang G Y, Luo C, Xu F X, Wang Y Y, Ding L, Ding C F. *Anal. Chem.*, **2009**, 81(12): 4840~4846

Development and Application of Portable Gas Chromatograph-Mass Spectrometer

LI Xiao-Xu^{1,2}, LIU Li-Peng², MA Qiao², YU Jian-Cheng^{1,2},
ZHENG Yi², WU Wen-Ming², WANG Jian^{*2}

¹(Electronic Information College, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018)

²(Focused Photonics (Hangzhou), Inc., Hangzhou 310052)

Abstract A portable gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS) was developed based on a quadrupole ion trap (IT) mass analyzer and a low thermal mass GC. The portable GC-MS system, mainly composed of a sample system, a low thermal mass GC module, a GC-MS interface and a miniaturized ITMS system, has a dimension of 44 cm×36 cm×22 cm and weighs of 14 kg. The power consumption during sample analysis is about 100 W. The ITMS system has a mass range of m/z 15—550 and can give a mass resolution at full-width half-maximum (FWHM) of less than 0.5 amu at a high scan rate up to 10,000 amu/s. Furthermore, the ITMS system has the ability of performing three-stage tandem mass spectrometry. The performance of the portable GC-MS system was investigated by testing the volatile organic compounds (VOCs) standard including EPA TO-14 and EPA-624 by this system. The portable GC-MS system can be used for in situ analysis of hazard compounds in a variety of complex and harsh environments with portability, rapid response, low detection limit and high specificity.

Keywords Portable; Gas chromatograph-mass spectrometer; Quadrupole ion trap; Low thermal mass gas chromatograph; Tandem mass spectrometry

(Received 20 June 2011; accepted 30 August 2011)