

用于离子迁移率谱仪的快速热解析进样方法

贾建* 高晓光 何秀丽 李建平

(中国科学院电子学研究所, 传感技术联合国家重点实验室, 北京 100190)

摘要 热解析是用于离子迁移率谱仪(IMS)的液体和固体样品进样的重要手段,但在检测高沸点或易分解有机物时,存在易重新凝结或过热分解的问题。本研究建立了一种与 IMS 半透膜结合的热解析进样方法,设计了可快速加热的微型热解析装置,通过热子通电发热及热电偶测温实现对样品解析区域的升温控制,提高半透膜的进样效率。以低浓度三聚氰胺溶液为例进行了检测实验,分析了解析装置的加热特性及不同温度和升温速度下的 IMS 产物离子峰变化。结果表明,采用升温速率为 76 °C/s 的脉冲加热至 230 °C 的热解析方法,样品释放集中,通过半透膜时损失和污染少,保证了输出线性和较低的检出限(低于 0.05 ng)。

关键词 离子迁移率谱仪;热解析;脉冲加热;三聚氰胺

1 引言

离子迁移率谱技术(Ion mobility spectrometry, IMS)目前已被广泛应用于痕量化学战剂、毒品、炸药等的快速检测以及各种有机污染成分的实时监测和分析。它是在一定温度和气压下,通过精确测定弱电场中气相离子的漂移时间来确定待测物质的种类^[1,2]。因此,IMS 常用于气相样品的检测。将液相或固相样品快速高效转化为气相,引入 IMS 系统进行检测,是当前 IMS 技术的研究热点^[3]。其中热解析方法是应用较多的一种样品进样方法,如文献[4~7]报道了用于微量物质检测的陶瓷蒸发器、加热解附管、吸附萃取搅拌棒、固相微萃取器等多种进样装置。国外商品化的 IMS 大多采用半透膜进样,在进样口前设置加热盘或加热管用于样品的汽化。通常这些进样装置的体积较大,样品解析时间长,造成进样浓度低,在进样过程中样品容易因为局部的温度不均匀和进样气流不稳定等而出现损失,难以用于定量检测;特别对于高沸点物质或不稳定物质,样品容易在温度较低的区域重新凝结或过热分解,引起物质结构改变或组分丢失,从而造成交叉污染,最终影响分析结果。

提出一种与 IMS 半透膜结合的热解析进样方法,用以实现液体和固体样品的快速分析。所制备的进样装置用于自制的 IMS 系统,以低浓度三聚氰胺水溶液为检测对象,研究热解析工作条件对 IMS 产物离子峰和检测效果的影响,通过优化热解析的加热过程有效缩短进样时间,提高 IMS 的检测灵敏度。

2 实验部分

2.1 热解析装置

实验所使用的离子迁移率谱系统如文献[8,9]描述,其中漂移管长度 4.0 cm,迁移区电场强度 238 V/cm,工作温度 205 °C,离子源为 Ni⁶³,气路为密闭循环结构,使用 13X 分子筛清洁漂移气体,气流量为 150 sccm(Standard-state cubic centimeter per minute, mL/min),采用聚二甲基硅氧烷(PDMS)半透膜进样并隔离外界空气。检测时固体或液体样品需通过热解析方法转化为气态,透过半透膜进入漂移管,因此进样效率与样品加热温度及半透膜温度密切相关^[10]。如果能使样品在短时间内快速充分气化,集中通过半透膜形成高浓度的样品气体,即形成浓度脉冲,可以提高进样效率,降低系统检出限,使得系统更灵敏。

为了达到样品快速充分气化的目的,设计了一种与 IMS 半透膜结合的热解析进样装置,通过控制

2010-12-13 收稿;2011-03-23 接受
本文系国家自然科学基金(No. 60901048)资助
* E-mail: jiajian@mail.ie.ac.cn

加热电流和加热时间,调整加热区域的热功率,实现样品在不同温度下的解析气化。图 1 为微型热解析器原理图。热解析器主要由热子、样品加热盘、测温热电偶和圆筒支架等部分组成。热子是热解析器的发热器件,由螺旋型细钨丝盘成数圈圆环构成,钨丝表面由电泳方法覆盖氧化铝绝缘层;热子由不锈钢片点焊固定在样品加热盘背面。样品加热盘为不锈钢圆片(直径 0.7 cm,厚度 0.1 mm),正面中心为解析区域,用于放置样品物质或吸附膜,热子通电加热使得中心的解析区域温度上升而实现样品的气化。加热盘背面点焊直径 0.08 mm 的硅铝热电偶细丝测量热解析温度,由此调节热子的加热电流,实现对加热盘的温度控制。圆筒支架为聚四氟乙烯材料,通过圆筒上的螺纹调整样品加热盘与 IMS 半透膜的距离(小于 1 mm),最大限度地保证加热过程中待测样品通过半透膜,减少样品散逸损失。

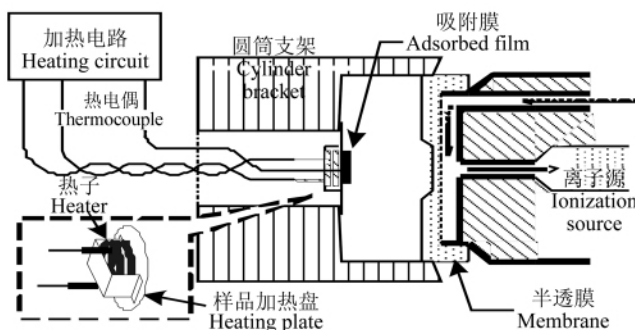


图 1 热解析器的原理图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal desorber

2.2 实验方法

以三聚氰胺为例,进行热解析进样检测实验。三聚氰胺通常为固体,在常压下不易挥发,354 °C 分解,能快速受热升华。由于三聚氰胺的气化温度高,加热温度过低不容易气化,但加热温度过高则易分解。三聚氰胺具有较强的质子亲合力,IMS 采用正模式工作方式,以氨为掺杂剂。将三聚氰胺(分析纯,≥99.5%,上海化学试剂公司)配制成多种低浓度溶液。用移液枪抽取不同浓度三聚氰胺溶液样品 1 μL,滴于热解析盘上并加热,记录加热后产物离子峰最高时的 IMS 的离子图谱。

3 结果与讨论

3.1 热解析器加热盘升温特性

图 2 是不同的热子加热电流下加热盘温度曲线。在加热时间较短时,加热盘温度上升呈近似线性关系。随着加热时间延长,温度不断上升,由于有热传导等损失,加热盘会达到平衡温度,实验中加热盘到达平衡的时间都超过 20 s。要缩短升温时间,就需要增大电流,提高加热功率。所制备的热解析器在电流为 3 A 时,2 s 内温度升到 200 °C 以上,4 s 后温度达到了 380 °C,可满足快速升温,样品集中释放要求。与陶瓷等其它材料制备的加热盘相比,温度变化迅速,而且不锈钢表面不易吸附环境中的物质,易于清洁处理。在加热中心区可以涂覆特定的吸附材料(如 PDMS 等)进行固相微萃取等操作,再热解附检测,实现极低浓度预富集 IMS 测量。

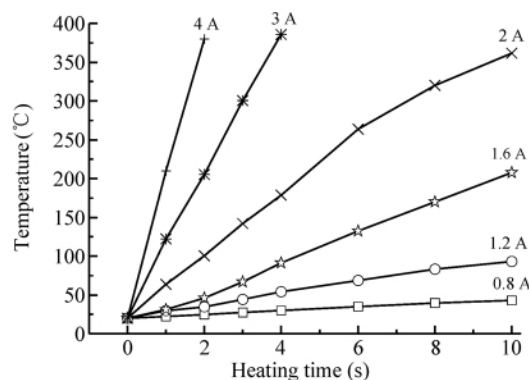


图 2 不同电流下加热盘升温曲线

Fig. 2 Temperature curves at different currents

3.2 热解析加热参数与产物离子峰强度

取三聚氰胺溶液样品滴置在热解析器上加热,通过 IMS 测得反应物离子峰(RIP)的漂移时间约为 3.52 ms;三聚氰胺产物离子峰的漂移时间为 5.07 ms(约化迁移率为 $1.89 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。

取 1 μL 1 mg/L 三聚氰胺溶液,滴在热解析器加热盘上。以固定电流(3A)加热到一定温度后维持,测量产物离子峰幅度,得到离子峰幅度与解析温度的关系如图 3。较低解析温度时无产物离子峰,170 °C 出现产物离子峰,温度在 230 °C 时幅值达到最大,温度进一步提高后产物离子峰幅度下降。较高热解析温度能使三聚氰胺气化更快,离子峰幅度增大;但由于半透膜与加热盘距离很近,其温度会随解析温度提高而升高。由图 3 可见,更高温度下出现了离子峰幅度迅速下降现象。装置中所用的半透膜(PDMS)材料在 200 °C 以下时性能稳定,但温度更高时选择透过性能会下降,并可能会有分解现象发生。因此在不放置样品

的情况下重复加热实验，发现解析温度从 100 °C 升高到 230 °C 时，反应物离子峰幅度小于 10%；温度高于 230 °C 后，反应物离子峰幅度迅速下降；250 °C 时，幅度只有原来的 1/2；300 °C 时，已无反应物离子峰。说明高温时半透膜有污染物产生，并消耗了反应物离子。因此加热盘的温度不能过高，根据图 3 的离子峰幅度变化，三聚氰胺加热解析温度可选为低于 230 °C。

由于半透膜工作温度受到限制，为了获得更好的解析效果，提高升温速度是一种可行的方法。相同量样品如果能够在更短时间内进入 IMS，形成更高的样品浓度，就可以得到更高的离子峰强度，进而获得更低的检出限。从图 2 的升温曲线可见，增加电流后，温度并不是立刻到达所预期值，升温速度将影响样品的释放效率。仍以 1 μL 1 mg/L 三聚氰胺溶液为检测对象，加热电路设定不同加热电流，并控制加热时间，使加热盘升到 230 °C 后停止加热，实现升温脉冲加热，由于加热时间和温度存在近似线性关系，不同加热脉冲时间可对应不同的升温速度。检测不同脉冲时间的产物离子峰幅度(表 1)，脉冲时间为 2~3 s 时，产物离子峰最大，说明解析出的样品浓度高。加热脉冲时间较长，即升温速度慢时，产物离子幅度下降，即较慢的加热速度使得三聚氰胺释放效率降低，造成样品浓度降低；升温速度较快，容易使样品快速受热而解析出较高浓度气体样品，从而提高单位时间内进样量，使得 IMS 检测到的离子峰幅度达到最大，并避免半透膜长时间高温工作易出现干扰物的影响。

3.3 热解析器进样的检测线性范围及检测下限

通常，半透膜进样的响应线性度较差，主要原因是进样装置与半透膜耦合时，进样不稳定造成样品浓度变化。采用本热解析器进行检测，可以有效避免上述不足。取 1 μL 不同浓度三聚氰胺溶液进行检测，用升温速率为 76 °C/s 的 3 s 脉冲加热解析，测量到 0.1~5 mg/L 的离子迁移谱图(图 4)。计算不同浓度下的产物离子峰的变化，得到产物离子峰幅度与浓度关系曲线(图 5)。当三聚氰胺溶液浓度低于 5 mg/L 时，产物离子峰的幅值大致与浓度成正比。由于离子峰半峰宽基本相同，离子峰幅度与峰面积成正比，产物离子峰强度近似与检测样品浓度成正比。测量 10 和 100 mg/L 的三聚氰胺溶液，得到离子峰幅度分别为 1.200 和 1.775 V。而此时 RIP 峰幅度很小或消失，说明样品浓度已超过 IMS 线性工作范围。此外抽取 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 和 2.5 μL 的 0.1 mg/L 样品溶液进行检测，得到产物离子峰幅度值分别为 4.6, 7.9, 11.8, 15.9 和 21.1 mV，与取样量也呈较好的线性关系(如图 6)。其中最小取样量中样品溶液所含的三聚氰胺量仅为 0.05 ng，系统的检出限应低于此值。实验表明，样品通过热解析器脉冲加热进样过程中损失小，实现了半透膜较高效率进样，具有较高的检测灵敏度，保证了检测结果的线性度。

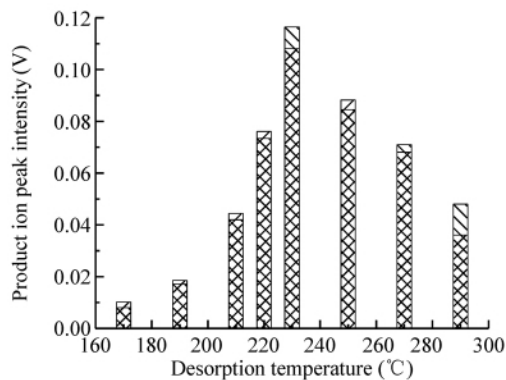


图 3 不同解析温度下的产物离子峰幅值
Fig. 3 Product ion peak intensity at different desorption temperatures

表 1 加热脉冲时间与离子峰幅度关系
Table 1 Heating pulse versus product ion peak intensity

加热脉冲时间 Heating pulse (s)	2	3	4	5	10
升温速度 Heating rate (°C/s)	105	70	52.5	42	21
离子峰幅度 Ion peak amplitude (V)	0.113	0.119	0.085	0.081	0.059

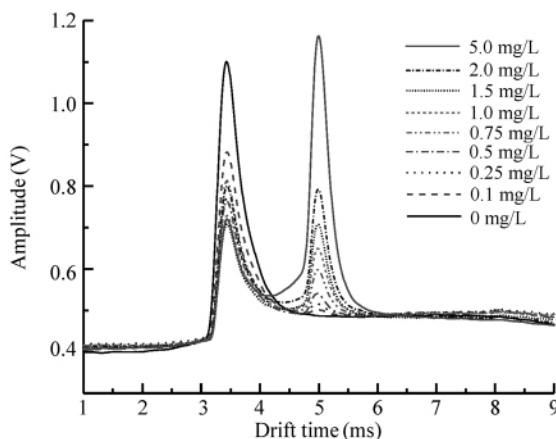


图 4 1 μL 不同浓度样品的离子迁移谱
Fig. 4 Spectra with different concentrations

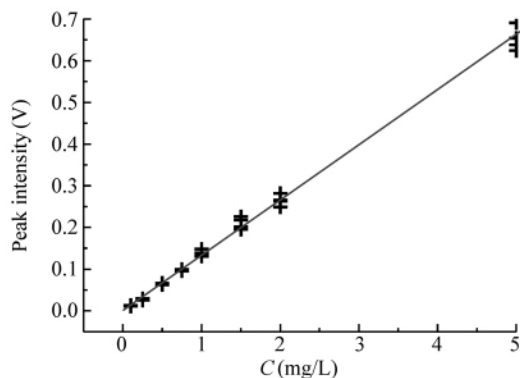


图 5 产物离子峰幅度和浓度关系曲线

Fig. 5 Product peak intensity as a function of concentration

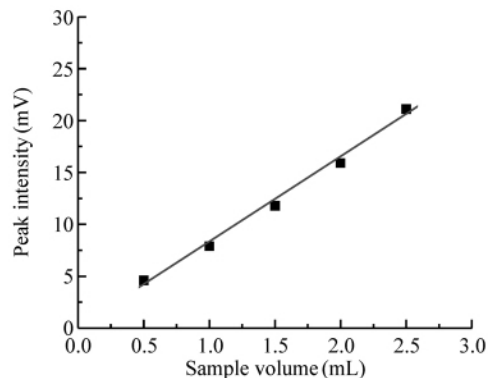


图 6 不同取样量的 0.1 mg/L 溶液的离子峰幅度

Fig. 6 Peak intensity of 0.1 mg/L melamine solution

References

- 1 Eiceman G A, Karpas Z. *Ion Mobility Spectrometry*, 2nd ed, Boca Raton, CRC Press, **2005**
- 2 Kanu A B, Dwivedi P, Tam M, Matz L, Hill H H. *J. Mass Spectrom.*, **2008**, 43(1): 1~22
- 3 Arce L. *Trends in Analytical Chemistry*, **2008**, 2(27): 139~149
- 4 Holopainen S, Nousiainen M, Puton J, Sillanpaa M, Bardi U, Tolstogousov A. *Talanta*, **2011**, 83(3): 907~915
- 5 Dunn J D, Gryniwicz-Ruzicka C M, Kauffman J F, Westenberger B J, Buhse L F. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **2011**, 54(3): 469~474
- 6 Tabrizchi M, ILbeigi V. *Journal of Hazardous Materials*, **2010**, 176(1-3): 692~696
- 7 Joshi M, Delgado Y, Guerra P, Lai H, Almirall J R. *Forensic Science International*, **2009**, 188(1-3): 112~118
- 8 JIA Jian, GUO Hui-Yong, GAO Xiao-Guang, HE Xiu-Li, LI Jian-Ping(贾建, 郭会勇, 高晓光, 何秀丽, 李建平). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2006**, 34(12): 1783~1786
- 9 CHENG Hao, GAO Xiao-Guang, JIA Jian, LI Jian-Ping, HE Xiu-Li(程浩, 高晓光, 贾建, 李建平, 何秀丽). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(11): 1683~1686
- 10 Spangler G E, Carrico J P. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, **1983**, 52(2): 267~287

A Rapid Sample Introduction Method of Thermal Desorption for Ion Mobility Spectrometer

JIA Jian*, GAO Xiao-Guang, HE Xiu-Li, LI Jian-Ping

(State Key Laboratory of Transducer Technology, Institute of Electronics,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The thermal desorption is an important method for the introduction of liquid and solid samples into an ion mobility spectrometer (IMS). There are the problems of recondensation or decomposition for detecting low-volatile or thermally unstable organic compounds. A rapid thermal desorption device coupled with IMS membrane was developed. A micro-heater and a thermocouple were used to control the temperature of desorption for improving the efficiency of sample introduction. The experiments were carried out for the detection of low-concentration melamine solution. The effect of heating parameters on IMS product ion peak was investigated. The results show that the sample can be concentrated and sample loss and pollution can be reduced by using a temperature controlled heater with a heating rate of 76 °C/s up to the 230 °C which ensures the linear response and low limit of detection (lower than 0.05 ng).

Keywords Ion mobility spectrometer; Thermal desorption; Pulse heating; Melamine detection

(Received 13 December 2010; accepted 23 March 2011)