

大气采样辉光放电质谱仪的设计与应用

江游* 戴新华 黄泽建 熊行创 方向

(中国计量科学研究院, 北京 100013)

摘要 针对某些弱极性物质难以通过大气压离子源直接电离的问题, 提出基于大气采样辉光放电电离方式实现弱极性物质在大气压下直接进样、电离和质谱分析的方法。通过在大气压接口-四极质谱仪的第一级真空中的离子透镜上施加交流高压产生放电, 简化了辉光放电离子源的设计, 能直接离子化大气压接口吸入的物质, 离子在离子透镜的传输下进入四极杆质量分析器实现质谱分析。实验表明, 本方法能电离电喷雾电离离子源和大气压化学电离离子源未能电离的弱极性物质——艾试剂, 并且负离子工作模式比正离子工作模式的信号至少强 40 倍。

关键词 大气采样; 辉光放电; 四极质谱; 艾试剂; 弱极性物质

1 引言

有机氯农药是一类弱极性物质^[1], 目前主要通过气相色谱-电子轰击电离离子源质谱联用仪检测, 其分析过程需要高温气化样品, 可能会分解主成分, 导致有机氯农药标准物质杂质分析不准确; 同时这种仪器面对多残留分析(Multiresidue analysis)具有很大的局限性^[2]。基于液相色谱-质谱联用仪器分析样品, 可以避免样品高温分解, 也适合多残留分析, 然而, 这种仪器所普遍配置的离子源属于大气压离子源(例如电喷雾电离离子源和大气压化学电离离子源)不能电离有机氯样品^[1]。目前, 已经有许多关于复杂样品常压下直接电离的质谱研究的报道^[3~5]。通过比较未商业化的各种离子源发现, 大气压采样辉光放电离子源^[6]具有电子轰击电离离子源类似的电离能力^[7], 虽然不属于大气压离子源, 但在较低真空环境工作, 适合质谱仪的第一级真空腔中的真空度。目前, 还未见采用辉光放电离子源检测有机氯农药的报道。本研究根据质谱仪第一级真空系统中离子透镜的结构特点, 施加交流高压, 在其中一个离子透镜上产生辉光放电, 在大气压下直接进样检测有机氯农药艾试剂。

2 实验部分

2.1 仪器

本研究采用自制的大气压接口质谱仪^[8]改造成的辉光放电质谱仪, 由于大气压接口质谱仪第一级真空腔体的真空度符合辉光放电的要求, 所以在第一级真空腔体中实施改造。该仪器的第一级真空系统组成结构剖面如图 1a 所示, 在常规分析中, 大气压下的离子通过加热的不锈钢管, 进入第一级真空, 锥形取样孔隔离第一级和第二级真空的气流; 管状透镜用于将离子压缩到中心区域, 导入第二级真空, 再通过四极导引杆和片状透镜传输到第三级真空中的四极杆质量分析器, 实现质荷比分离和检测; 片状透镜也用于隔离二、三级真空气流。仪器的初级真空用 SV40BI 机械泵(德国 Leybold 公司)抽取, 抽速 11 L/s, 第二级和第三级真空分别由 TMH071 和 TMH262 型分子泵(德国 Pfeiffer 公司)抽取, 抽速分别是 60 和 210 L/s。第一级真空腔的真空度为 160 Pa, 第二级真空 1.2 Pa, 第三级真空 2.8 mPa。

在常规分析中, 不锈钢管、管状透镜和锥形取样孔上施加有直流电压, 用于形成电压梯度来传输离子, 电压通常在 ±200 V 范围内, 由于电压幅度不高, 所以不会产生放电。

2011-09-07 收稿; 2011-10-26 接受

本文系国家科技支撑计划(Nos. 2009BAK59B03, 2009BAK58B03), 十二五仪器专项(No. 2011yq090005)资助

* E-mail: jiangyou@nim.ac.cn

2.2 产生辉光放电的方法

产生辉光放电的区域如图 1 虚线框内所示。不锈钢管、管状透镜和锥形取样孔同轴放置，不锈钢管的内径和外径分别为 0.50 和 1.59 mm，插入管状透镜内约 6 mm；管状透镜是中空的不锈钢圆柱体，中心的通孔直径 10 mm，长 11 mm；锥形取样孔的孔径 1 mm，深入管状透镜约 1 mm。

不锈钢管和锥形取样孔接地，在管状透镜上施加交流高压后，管状透镜中心孔内将产生辉光放电，离子化通过不锈钢管从大气压中吸入的气态样品，再经过锥形取样孔和二级真空的离子导引传输到三级真空中四极杆质量分析器，得到质谱信号。

本研究施加在管状透镜上的交流高压电源型号 BG-D12P101P(北京北理国科公司)，输出电压频率 25 kHz，空载时输出高压约 4 kV，放电时输出高压恒定，峰-峰值约 840 V，输出电流峰值约 10 mA。

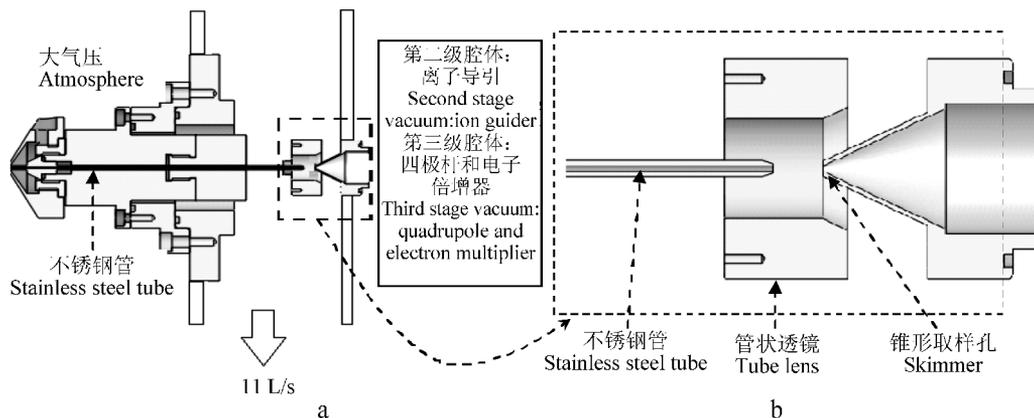


图 1 大气压接口质谱仪第一级真空腔体中离子光学部件机械结构原理图

Fig. 1 Schematic diagram of lens of first stage vacuum chamber in atmospheric pressure ionization (API)-MS

2.3 样品及其引入质谱仪的方式

测试和校准质谱仪质量轴的样品: Perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane (PDCH, 分子量 400.06, 分子式 $C_6F_{10}(CF_3)_2$, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 浓度 80%。

有机氯农药: 艾试剂 (Aldrin, 分子量 364.91, 分子式 $C_{12}H_8Cl_6$, 美国 Sigma-Aldrich 公司), 采用重量法制备浓度为 500 mg/L 艾试剂标准溶液, 溶剂是异辛烷 (Isooctane)。

上述样品分别放置在 5 mL 玻璃样品瓶中, 瓶口打开, 距离质谱仪大气压接口约 10 mm; 通过质谱仪大气压接口吸气的作用, 将样品瓶内的挥发性气体吸入辉光放电区进行电离。根据 2.2 节所述, 由于第一级真空和大气压之间是固定孔径的毛细管连接, 并通过大抽速的机械泵获得真空, 而大气下挥发并吸入真空的样品, 对仪器真空度的影响很小, 在实验中未出现样品吸入后真空度不稳定的现象, 放电电流稳定。

3 结果与讨论

3.1 PDCH 样品的正离子

图 2 是在质谱为正离子工作模式时, 得到的 PDCH 样品的质谱图, 与 NIST 的标准谱图比较, 主要的碎片峰均存在, 而且还有较明显的分子离子峰 (m/z 400), 但各主要质谱峰的峰高比例和 NIST 标准谱图相差较大。如果改变放电功率, 可调节峰高比例, 但本研究主要是用于校准质量轴, 未进行峰高比例的调节。

3.2 正离子工作模式检测艾试剂样品

使用仪器的正离子工作模式检测 Aldrin 样品, 得

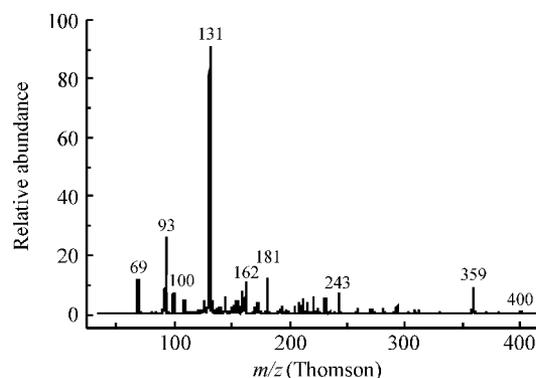


图 2 正离子工作模式检测 PDCH 样品的辉光放电质谱图

Fig. 2 Mass spectra derived from glow discharge of perfluoro-1,3-dimethylcyclohexane (PDCH) using positive ions detection mode

到的质谱如图3所示。其中 m/z 57.3、71.3、83.3 和 99.3 是溶剂异辛烷的碎片离子。 m/z 222.1 和 262.1 与 Aldrin 在 NIST 标准谱图中的对应碎片离子较为接近, 但信号太弱, 可能是由于溶剂峰过强而压制了 Aldrin 正离子产生的。

3.3 负离子工作模式检测艾试剂样品

使用仪器的负离子工作模式检测 Aldrin 样品, 得到的质谱如图4所示。其中 m/z 100, 116 和 132 是背景离子。 m/z 176, 218 和 237 附近的质谱峰是 Aldrin 样品的信号, m/z 237 离子强度达到 1480(模拟-数字转换器的数码), 是正离子工作模式最强峰 m/z 263 的 40 倍。 m/z 216~220、 m/z 235~243 两簇离子呈现氯的同位素分布特征, 它们在 NIST 标准谱图(正离子)上均能找到, 但相对强度较小。

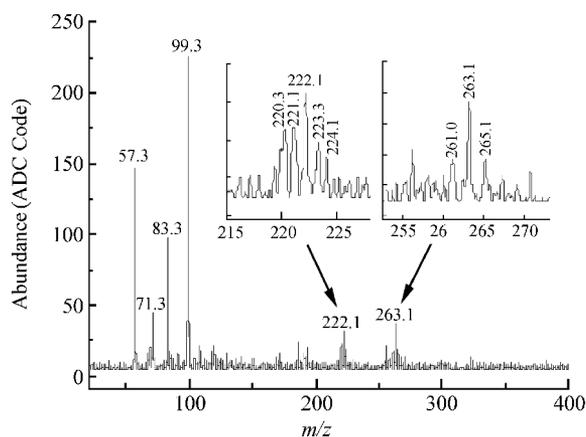


图3 正离子模式探测艾试剂样品的辉光放电质谱图

Fig. 3 Mass spectra derived from glow discharge of aldrin using positive ions detection mode

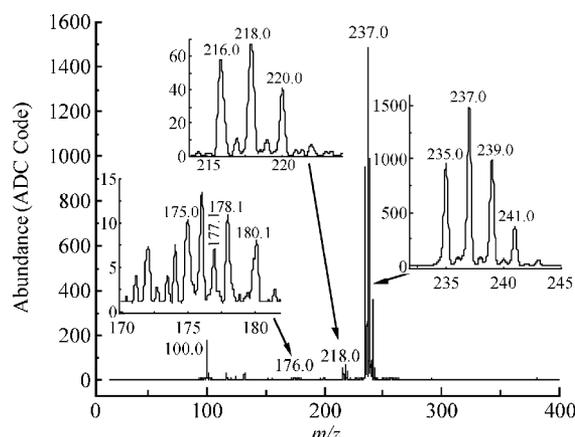


图4 负离子工作模式检测艾试剂样品的辉光放电质谱图

Fig. 4 Mass spectra derived from glow discharge of aldrin using negative ions detection mode

3.4 小结

本研究通过在质谱仪第一级真空腔中的离子透镜上施加交流高压产生放电的方法, 设计出大气采样辉光放电质谱仪。实验发现, 该仪器能离子化电喷雾电离离子源和大气压化学电离离子源未能电离的弱极性物质——艾试剂, 尤其是负离子工作模式下具有较强的响应。由于大部分商业仪器的大气压接口和自制的这台仪器结构类似, 并且这种方法不需要改变质谱仪机械结构, 所以下一步将应用该方法到灵敏度更好的商业质谱仪上, 通过电喷雾^[9]等雾化样品的方法, 实现液相色谱-大气采样辉光放电质谱联用分析, 期望能提高弱极性标准物质中杂质定性和定量的准确性。

References

- 1 Thurman E M, Ferrer I, Barceló D. *Anal. Chem.*, **2001**, 73(22): 5441~5449
- 2 Famiglini G, Palma P, Pierini E, Trufelli H, Cappiello A. *Anal. Chem.*, **2008**, 80(9): 3445~3449
- 3 CHEN Huan-Wen, HU Bin, ZHANG Xie. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2010**, 38(8): 1069~1088
陈焕文, 胡斌, 张燮. *分析化学*, **2010**, 38(8): 1069~1088
- 4 SONG Qing-Hao, WANG Jiang, HU Bin, CHEN Huan-Wen, JIN Qin-Huan. *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 31(10): 1961~1964
宋庆浩, 王姜, 胡斌, 陈焕文, 金钦汉. *高等学校化学学报*, **2010**, 31(10): 1961~1964
- 5 HAN Jing, LI Jian-Qiang, ZHANG Xie, HU Bin, LUO Ming-Biao, CHEN Huan-Wen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2011**, 39(2): 288~292
韩京, 李建强, 张燮, 胡斌, 罗明标, 陈焕文. *分析化学*, **2011**, 39(2): 288~292
- 6 McLuckey S A, Glish G L, Asano K G, Grant B C. *Anal. Chem.*, **1988**, 60(20): 2220~2227
- 7 Asano K G, McLuckey S A, Gush G L. *Spectroscopy: An International Journal*, **1988**, 8: 120~191

- 8 JIANG You, FANG Xiang, HUANG Ze-Jian, XIONG Xing-Chuang, ZHANG Xiao-Hua. *Journal of Chinese Mass Spectrometry*, **2010**, 31(6): 337~341
江游, 方向, 黄泽建, 熊行创, 张小华. *质谱学报*, **2010**, 31(6): 337~341
- 9 Dalton C N, Glish G L. *Anal. Chem.*, **2003**, 75(7): 1620~1627

Design and Application of Atmospheric Sampling Glow Discharge Ionization Mass Spectrometer

JIANG You*, DAI Xin-Hua, HUANG Ze-Jian, XIONG Xing-Chuang, FANG Xiang
(National Institute of Metrology China, Beijing 100013, China)

Abstract Considering the problem that atmospheric ionization cannot ionize some low polarity materials, the method using atmospheric sampling glow discharge to ionize those was proposed. Designed A simple method was designed to discharge in which an alternating current high voltage power was applied to the tube lens in the first stage vacuum of the homebuilt atmospheric pressure interface-single quadrupole mass spectrometer. The low polarity materials was drifted in the discharging region and ionized, and detected by the quadrupole mass analyzer. The experiment showed that the method can be used to detect Aldrin(organochlorine pesticide) that cannot be ionized by electrospray and atmospheric chemical ionization, and the intensity of ions in negative ion detection mode was 40 times stronger than that in positive ion detection mode.

Keywords Atmospheric sampling; Glow discharge; Quadrupole mass spectrometer; Aldrin; Low polarity materials

(Received 7 September 2011; accepted 26 October 2011)

沃特世超高效合相色谱 再次重新定义色谱分离科学

2012年3月12日 Waters® ACQUITY UPC2™系统的上市。该技术拓展了反相色谱(LC)技术和气相色谱(GC)技术的局限,能完全替代正相色谱技术。新型的 ACQUITY UPC2™系统采用超高效合相色谱原理,为分析实验室解决不同类型的分析难题包括如疏水化合物、手性化合物、脂类、热不稳定样品以及聚合物等提供了强有力的不可缺少的工具。

压缩二氧化碳(CO₂)是 UPC2 的主要流动相,具有三大突出优点:其一,CO₂单独使用或与少量共溶剂共同使用作为流动相,流体粘度小,比 HPLC 中所使用的液体流动相扩散率更高、更有利于传质。其二,与 GC 相比,CO₂单独作流动相可在更低的温度下实现分离。其三,以成本低且无毒的压缩 CO₂ 为主要流动相,将挥发性有毒溶剂的使用和废液处理降到最低水平,极大地节省了成本,同时保护了环境和实验人员健康。

沃特世 ACQUITY UPC2 系统,加上行业领先的亚 2 m 色谱柱,能够通过精确地调节流动相强度、压力和温度获得所需的系统分辨率和选择性,对待测物的保留和分离进行有效调控。这非常适合结构类似物、异构体以及对映体和非对映体的分离、检测和定量。利用 UPC2 技术可分析 LC 或 GC 难以分析的化合物,如样品中含有的化合物极性差别很大的应用等。

ACQUITY UPC2 系统是沃特世长期以来设计和开发的高品质分析仪器产品之一,带有沃特世的特性:耐用、可靠并且容易使用。系统溶剂加载量小、超高分离度、窄峰以及快速分离,因此是接入 MS 的最佳选择。

作为 LC 和 GC 强有力的互补技术,沃特世 ACQUITY UPC2 系统必将成为色谱分离科学领域的重要成员,帮助众多实验室迎接越来越多的挑战。