全自动阵列离子迁移谱仪连续监测挥发性有机化合物

周庆华¹²,仓怀文¹,鞠帮玉¹,李林¹,杜永斋¹²,陈创¹²,侯可勇¹,李京华¹,王卫国¹,李海洋^{1*} (1. 中国科学院大连化学物理研究所,大连 116023; 2. 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘要:为了拓宽离子迁移谱仪的检测范围、提高化合物的识别准确度,研制了一套阵列离子迁移谱仪,该仪器基于⁶³Ni源正离 子模式、⁶³Ni源负离子模式和真空紫外灯光电离模式的组合电离源,可以连续监测空气中挥发性有机化合物.仪器采用全自动 的采样进样系统,同时检测了二甲基亚砜的正离子和二氯甲烷的负离子,实现了正负离子的同时检测.通过对阵列离子迁移 谱图的综合解析,识别了⁶³Ni源正离子模式下难以鉴别的丙烯腈、间二甲苯和丙酮.连续4d定量测定丙酮样品,结果表明仪 器对丙酮的线性检测范围为2个数量级,线性相关系数R优于0.995相对标准偏差控制在4.0%~18.3%.采用动态跟踪法, 连续24h在线监测了模拟泄漏的丙烯酸甲酯,监测结果直接反映了其泄漏的时间和浓度.

关键词: 阵列; 离子迁移谱仪; 连续监测; 挥发性有机化合物; 动态跟踪

中图分类号: X831 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2011) 12-3623-05

Automatic Continuous Monitoring of Volatile Organic Compounds Using Ion Mobility Spectrometer Array

ZHOU Qing-hua^{1,2}, CANG Huai-wen¹, JU Bang-yu¹, LI Lin¹, DU Yong-zhai^{1,2}, CHEN Chuang^{1,2}, HOU Ke-yong¹, LI Jing-hua¹, WANG Wei-guo¹, LI Hai-yang¹

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: An ion mobility spectrometer array was designed , in order to broaden the detection range of ion mobility spectrometer and improve the accuracy of compound identification. This instrument was based on the combination of ionization sources of ⁶³Ni positive ion mode ,⁶³Ni negative ion mode and photoionization mode with vacuum UV lamp , and it can continuously monitor the volatile organic compounds in air. With the automatic system of sampling and injection of this instrument , the positive ion of dimethyl sulfoxide and negative ion of dichloromethane were detected simultaneously. By comprehensive analysis of spectra with ion mobility spectrometer array , acrylonitrile , *m*-xylene and acetone were identified , which were difficult to be distinguished under the⁶³Ni positive ion mode. Acetone samples were determined quantitatively within four days continuously , and the results indicated that the linear range of acetone in this instrument was 2 orders of magnitude. The linear correlation coefficient *R* was higher than 0.995 , and the relative standard deviations were controlled in the range of 4.0% – 18.3%. Methacrylate leaked in simulation was monitored on-line for 24 h continuously , using the method of dynamic tracking , and the result showed the leaking time and the concentration of methacrylate directly.

Key words: array; ion mobility spectrometer(IMS); continuous monitoring; volatile organic compounds(VOCs); dynamic tracking

挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOCs)是环境中普遍存在的有机污染物,包括苯系 物、有机氯化物、有机酮、醛、酯等,它们含量甚微但 成分复杂、种类繁多,其中许多物质具有致癌性、致 畸性和致突变性,并能够引起各种呼吸道疾病、哮喘 和过敏等,对自然环境和人类生存都造成了严重的 危害.目前已有气相色谱、液相色谱、质谱、红外激光 光谱、气相色谱-质谱联用等^[1-6]方法用于 VOCs 的 监测,但是这些方法中涉及的仪器成本较高且不易 携带.

离子迁移谱(ion mobility spectrometry, IMS)是 20世纪70年代兴起的一种微量化学物质分析技术,由于其在化学毒剂、毒品和爆炸物检测方面的优 异性能^[7-9],已被广泛地应用于机场安检和战地勘察中. IMS 具有分析速度快、灵敏度高、操作成本低、 便于携带等优点,越来越受到国内外分析工作者的 青睐,已被用于苯系物、卤代烃和酯类等 VOCs 的检 测^[10-14]. 然而,传统的 IMS 仅有一种工作模式,单 次测定只能检测正离子或负离子,且 IMS 的分辨率 较低,仅靠一种检测模式对种类繁多的 VOCs 进行 检测往往难以准确鉴定.

本研究采用了3种不同工作模式的离子迁移

收稿日期:2011-05-25;修订日期:2011-07-12

基金项目:国家高技术研究发展计划(863)项目(2007AA061503)

作者简介:周庆华(1987~),男,硕士研究生,主要研究方向为离子 迁移谱的分析方法,E-mail:woshizhouqinghua@126.com

^{*} 通讯联系人 , E-mail: hli@ dicp. ac. cn

管,以并联的方式组合成阵列 IMS,利用不同电离方 式的组合来实现多种 VOCs 的同时检测,通过多种 模式下的数据力图克服传统 IMS 因分辨率低而难 以准确鉴定化合物的劣势.该仪器可以连续 24 h 运 行,对空气中的 VOCs 进行连续监测.

1 材料与方法

1.1 仪器原理与参数

IMS 的核心部件为离子迁移管,主要由电离区、 离子门、迁移区、检测器等组成^[15].样品由载气携带 进入电离区 在离子源的作用下被电离 生成产物离 子;随后,产物离子通过周期性开启的离子门进入均 匀电场的迁移区 在电场力的作用下 离子在迁移区 内进行迁移,与逆流的中性漂气分子不断碰撞;不同 离子由于迁移速度不同而被分离检测.离子的迁移 '速度 v (cm • s ⁻¹) 与电场强度 E (V • cm ⁻¹) 和迁移率 K [cm²·(V•s)⁻¹]成正比,离子迁移率 K = L/Et,式 中 L(cm) 为离子迁移管的迁移区长度 t(s) 为离子 的迁移时间; K 是温度和压力的函数, 对其归一化后 可得约化迁移率 K_0 , $K_0 = K \times (P/101) \times (273/T)$, 式中, P(kPa) 是工作压力, T(K) 是绝对温度. 给定 温度和压力时 在低电场范围下 离子的迁移率为常 数 其数值主要取决于离子的结构、质量、电荷数等 因数^[16].

本研究自制的阵列 IMS 的参数设置如表 1 所示,示意图如图 1 所示.该仪器由 3 种不同工作模式 的离子迁移管组成,分别为⁶³ Ni 源正离子模式、⁶³ Ni 源负离子模式、真空紫外(VUV)灯光电离模式,^{c6} Ni 源负离子模式、真空紫外(VUV)灯光电离模式,^{c6} Ni 间以并联的方式组合,其中采用的 VUV 灯为 10.6 eV Kr 灯(型号 PKS106,公司 Heraeus Noblelight GmbH).仪器的供气源为压缩空气,依次经过硅胶、 分子筛、活性炭进行干燥净化,净化后的压缩空气被 均匀地分为 3 路载气和 3 路漂气.在质量流量控制 器的控制下,载气的流速均为 400 mL•min⁻¹,漂气 的流速均为 600 mL•min⁻¹.

仪器采用的全自动采样进样系统如图 2 所示. 采样过程中,电磁阀 1 和电磁阀 2 相连通,电磁阀 3 和电磁阀 4 相连通,采样泵自动采取样品并存储于 储样环内,其中采样口设有膜过滤装置,用于过滤样 品中的颗粒物;进样过程中,电磁阀按 1→3→4→2 的顺序连通,采样泵停止工作,载气流经储样环并将 样品带入离子迁移管内进行分离检测.

仪器采用的软件为自主开发的 IMS 数据采集 和智能分析系统,该系统可实现数据的采集和滤噪 处理、动态跟踪监测、谱图自动识别.系统采集数据 后,以平均的方式得到相对稳定平滑的谱图,平均次 数一般控制在 50~100;噪声较大时,系统可在不损 失原有信号的基础上,通过小波滤噪或傅里叶滤噪 获得较好的去噪效果.开启动态跟踪监测时,系统可 对谱图的某点或某段的待测物谱峰进行动态跟踪监 测,获得该化合物在一定时间段内的变化情况.系统 建有多种化合物的谱图数据库,检测过程中系统自 动将样品的谱图与数据库进行比较、识别.此外,通 过软件的设置,仪器还可实现反吹自清洗、扣背景等 功能.

表1 阵列 IMS 参数

Table 1	Parameters of the IMS array				
参数	⁶³ Ni 源正 蜜子模式	⁶³ Ni 源负 离子模式	VUV 模式		
1.10.20.10.10.10.10.10.10.10.10.10.10.10.10.10	12	12	12		
迁移官长度/cm	13	13	13		
迁移管内径/cm	15	15	15		
迁移管温度/℃	100	90	90		
迁移电场/V•cm ⁻¹	450	380	370		
离子门开启时间/μs	200	200	200		
漂气流速/mL•min ⁻¹	600	600	600		
载气流速/mL•min ⁻¹	400	400	400		



图 1 阵列 IMS 的示意

Fig. 1 Schematic representation of the IMS array





1.2 实验材料

丙酮、间二甲苯、丙烯腈、丙烯酸甲酯、二氯甲

烷、二甲基亚砜均为分析纯;采样袋(30 L,大连海得 科技有限公司);质量流量控制器(型号 D07-7B,北 京七星华创电子股份有限公司);流量显示仪(D08-1F,北京七星华创电子股份有限公司).

1.3 实验方法

检测识别 5 种 VOCs: 取 5 个干净的试剂瓶,分 别加入 2 mL 丙烯腈、间二甲苯、丙酮、二氯甲烷、二 甲基亚砜,并放于恒温器中维持在 25℃,仪器自动 采取样品蒸气进行检测.

建立丙酮的标准曲线: 采样袋内充入 30 L 的压 缩空气,用微量注射器取 0.05~10.00 μL 的丙酮纯 液体样品,分别注入采样袋,并用热风枪吹扫使丙酮 完全气化,得到浓度为 1.3、2.6、5.2、13.1、26.2、 52.3、130.8、261.5 mg·m⁻³的丙酮样品.每个浓度 的丙酮样品进行 6 次测定,以 VUV 模式下的信号强 度作为定量依据,建立丙酮的标准曲线.为了评价日 间重现性,在同一实验条件下,连续4 d测定了上述 8 个浓度的丙酮样品.

连续监测丙烯酸甲酯的泄漏:在距离仪器2m 处设置2个采样点,其中一个采样点释放0.4 mg·m⁻³丙烯酸甲酯,模拟泄漏事故的发生,另一个 采样点作为空白对比.仪器轮流切换采样点,连续 采取两处的空气进行检测,在线监测丙烯酸甲酯 24 h.

2 结果与讨论

2.1 同时检测正负离子

检测过程中,采样时间为 15 s,进样时间为 10 s,每次检测的时间间隔为 5 s. 图 3 为二甲基亚砜、 二氯甲烷以及两者混合物的阵列 IMS 图,其中蓝色 实线为⁶³ Ni 源负离子模式下的 IMS 图,黑色实线 为⁶³ Ni 源正离子模式下的 IMS 图,红色实线为 VUV 模式下的 IMS 图,蓝色虚线为⁶³ Ni 源页离子模式下 的反应离子峰位置,黑色虚线为⁶³ Ni 源正离子模式 下的反应离子峰位置(下文中化合物的阵列 IMS 图 与此相同).表 2 为二甲基亚砜、二氯甲烷的迁移时 间和约化迁移率.

阵列 IMS 图中,二甲基亚砜仅在⁶³ Ni 源正离子 模式的 5.83 ms 处出现产物离子峰,二氯甲烷仅在⁶³ Ni 源负离子模式的 4.60 ms 处出现产物离子峰,两 者的混合物既出现与二甲基亚砜一致的正离子峰, 又存在与二氯甲烷一致的负离子峰.结果表明,阵列 IMS 在无需更换高压电源的条件下,实现了正、负 离子的同时检测.



图 3 二甲基亚砜、二氯甲烷以及两者混合物的阵列 IMS 图

Fig. 3 Spectra of dimethyl sulfoxide ,dichloromethane and their mixture with IMS array

表 2 二甲基亚砜和二氯甲烷的迁移时间和约化迁移率

Table 2	Drift time and	reduced mobilit	v of dimethy	l sulfoxide and	dichloromethane
rabic 2	Diffit time and	icuuccu mobilit	y or unnerny	a sunoxiue anu	utemotomethane

化合物	迁移时间/ms			约化迁移率/cm ² ·(V·s) ⁻¹		
	⁶³ Ni(+)模式	⁶³ Ni(-) 模式	VUV 模式	⁶³ Ni(+)模式	⁶³ Ni(-) 模式	VUV 模式
二甲基亚砜	5.83	—	—	1.67	—	—
二氯甲烷	—	4.60	—	—	2.58	—

2.2 综合解析阵列 IMS 图

图 4 为丙烯腈、间二甲苯和丙酮的阵列 IMS 图, 表 3 为它们的迁移时间和约化迁移率.⁶³ Ni 源正离 子模式下,间二甲苯迁移时间既接近于丙烯腈又接 近于丙酮,仅靠此种模式对其进行准确识别比较困 难.VUV模式下,丙烯腈无离子峰,间二甲苯和丙酮 存在离子峰,但两者的迁移时间差别较大.因此,综 合⁶³Ni源正离子模式和VUV模式的IMS图,即可实



图 4 丙烯腈、间二甲苯和丙酮的阵列 IMS 图

Fig. 4 Spectra of acrylonitrile , m-xylene and acetone with IMS array

表 3	丙烯腈、间二甲	甲苯和丙酮的迁移时间和约化迁移率
-----	---------	------------------

е З	Drift time an	d reduced	mobility o	f acrylonitrile	, m-xylene	and acetone
-----	---------------	-----------	------------	-----------------	------------	-------------

化合物	迁移时间/ms			约化迁移率/cm ² ·(V·s) ⁻¹		
	⁶³ Ni(+)模式	⁶³ Ni(-) 模式	VUV 模式	⁶³ Ni(+)模式	⁶³ Ni(-) 模式	VUV 模式
丙烯腈	4.96	—	—	1.97	—	—
间二甲苯	5.11	—	6.43	1.91	—	1.90
丙酮	5.29	—	6.76	1.84	—	1.80

现对间二甲苯与丙烯腈以及丙酮的准确识别.

2.3 建立丙酮的标准曲线

不同浓度的丙酮样品由载气携带进入阵列 IMS 进行检测 。检测过程中记录 VUV 模式下的丙酮离子 峰面积 ,每隔1 s记录一次 ,以峰面积的累加作为定 量依据 ,建立丙酮的标准曲线.

Tabl

在 VUV 模式下,丙酮标准曲线的线性范围为 2 个数量级,线性相关系数优于 0.995.对于同一浓度 的丙酮样品,连续 4 d 测定值的相对标准偏差控制 在 4.0% ~18.3%,表明仪器对其测定具有良好的 日间重现性.

2.4 连续在线监测丙烯酸甲酯的泄漏

图 5 为阵列 IMS 对丙烯酸甲酯的 24 h 在线监测结果,其中图 5(a) 为模拟泄漏事故采样点的监测结果,图 5(b) 为空白对比采样点的监测结果, 图 5(c) 为丙烯酸甲酯的阵列 IMS 图.在⁶³ Ni 源正离子模式下,丙烯酸甲酯于 6.13 ms 处出现产物离子峰,据此软件对其动态跟踪监测的范围设置为 6.00 ~ 6.30 ms,仪器完成一次检测所需时间 < 30 s.

当丙烯酸甲酯出现泄漏时,仪器能够快速地响应并给出监测结果.结果图表明,丙烯酸甲酯泄漏的时间为 16:16:12 和 16:21:29,浓度分别为 0.4 mg•m⁻³和 0.5 mg•m⁻³.





Fig. 5 Results of continuous monitoring methacrylate within 24 h

甲烷、丙烯腈、间二甲苯、丙酮这 5 种 VOCs,单次测 定即获得⁶³Ni源正离子、⁶³Ni源负离子、VUV 灯光电 离这 3 种模式下的图谱信息,不仅实现了正负离子

3 结论

本研究利用阵列 IMS 检测了二甲基亚砜、二氯

的同时检测,拓宽了对 VOCs 的检测范围,也为单独 工作模式下难以鉴定的化合物提供了一种有效的识 别方法.同时,利用阵列 IMS 完成了对丙烯酸甲酯 的 24 h 连续监测,为后续研究 VOCs 的连续监测奠 定了一定的基础.

参考文献:

- [1] Geiss O, Tirendi S, Barrero-Moreno J, et al. Investigation of volatile organic compounds and phthalates present in the cabin air of used private cars [J]. Environment International, 2009, 35 (8):1188-1195.
- [2] 王伯光,刘灿,吕万明,等. 广州大气挥发性醛酮类化合物的 污染特征及来源研究[J]. 环境科学 2009 **30**(3):631-636.
- [3] Oancea A, Hanoune B, Focsa C, et al. Cross determination of the vapor liquid equilibrium of formaldehyde aqueous solutions by quadrupole mass spectrometry and infrared diode laser spectroscopy [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43(2):435-440.
- [4] Nadezhdinskii A, Berezin A, Bugoslavsky Y, et al. Application of near-IR diode lasers for measurement of ethanol vapor [J]. Spectrochimica Acta Part A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1999, 55(10): 2049-2055.
- [5] Limbeck A, Puxbaum H. A GC-MS method for the determination of polar organic compounds in atmospheric samples [J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1999, 73(4): 329-343.
- [6] 毛婷,徐晓斌,王瑛.全二维气相色谱法测定北京交通干道大 气中芳香烃[J].环境科学,2009,30(10):2845-2851.
- [7] Tuovinen K, Paakkanen H, Hanninen O. Determination of soman and VX degradation products by an aspiration ion mobility spectrometry [J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 440(2):151-

159

- [8] Khayamian T , Tabrizchi M , Jafari M T. Quantitative analysis of morphine and noscapine using corona discharge ion mobility spectrometry with ammonia reagent gas [J]. Talanta , 2006 , 69 (4):795-799.
- [9] Khayamian T, Tabrizchi M, Jafari M T. Analysis of 2, 4, 6trinitrotoluene, pentaerythritol tetranitrate and cyclo-1, 3, 5trimethylene-2 A, 6-trinitramine using negative corona discharge ion mobility spectrometry [J]. Talanta, 2003, 59(2): 327-333.
- [10] Borsdorf H , Rämmler A. Continuous on-line determination of methyl tert-butyl ether in water samples using ion mobility spectrometry [J]. Journal of Chromatography A , 2005 , 1072 (1):45-54.
- [11] 李庄 林丙涛,孔德义,等. 痕量挥发性有机物的高场不对称 波形离子迁移谱研究[J]. 光谱学与光谱分析,2011,31(1): 12-15.
- [12] Du Y Z , Zhang W , Whitten W , et al. Membrane-extraction ion mobility spectrometry for in situ detection of chlorinated hydrocarbons in water [J]. Analytical Chemistry , 2010 , 82 (10):4089-4096.
- [13] 王建凤 涨仲夏 杜振霞 ,等. 离子迁移谱法检测圣女果中的 敌敌畏和马拉硫磷[J]. 分析试验室 2011 30(4):30-33.
- [14] Tiebe C , Miessner H , Koch B , et al. Detection of microbial volatile organic compounds (MVOCs) by ion-mobility spectrometry [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry , 2009 , 395(7): 2313-2323.
- [15] 石迎国,邵士勇,李安林,等. 迁移管的电场强度对真空紫外 电离-离子迁移谱仪性能的影响[J].分析化学仪器装置与实 验技术 2006 34(9):1353-1356.
- [16] 李芳,邵士勇,姚琏,等.紫外离子迁移谱在线监测芳香族化 合物[J].分析化学研究简报 2008 36(3):361-363.