DOI：10.3724/SP.J.1096.2011.01470

真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪的研制

谭国斌[1]　高 伟[1]　黄正旭[1]　洪 义[1]　傅 忠[1,2]　董俊国[1]　程 平[1]　周 振*[1]
[1]（上海大学环境与化学工程学院，上海 200444）　[2]（广州禾信分析仪器有限公司，广州 510530）

摘　要　研制了真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪（Vacuum ultraviolet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer，VUV-SPI-TOFMS），包括真空系统、毛细管进样系统、真空紫外灯电离源、垂直加速反射式飞行时间质量分析器和数据采集系统等。仪器采用的真空紫外单光子电离方式，能够将电离能低于紫外单光子能量（10.6 eV）的挥发性有机物（Volatile organic compounds，VOCs）电离。与电子轰击源比较，紫外光电离基本无碎片产生，比较适合样品定性分析。结果表明，仪器的质量分辨率优于 800（Full width at half maximum，FWHM），质量精度优于 1.0×10^{-4}。仪器能够检测出香烟主流烟气中的 60 多种化合物，对于丙酮、环己烷、乙酸乙酯和甲苯的定性检出限分别为 0.33×10^{-6}，0.27×10^{-6}，0.42×10^{-6} 和 0.11×10^{-6}。本仪器能够实现对各种环境介质（气相、固相、液相）中挥发性有机物的实时、在线检测，若与膜富集、加热进样装置或吹扫捕集系统联用，仪器的灵敏度能得到有效提高。

关键词　真空紫外单光子电离；软电离；飞行时间质谱仪；挥发性有机物；在线检测

1　引　言

挥发性有机化合物（VOCs）在大气环境中臭氧及气溶胶的形成过程中起作用[1,2]。来源于人为活动及工业排放的 VOCs 有 300 多种，对大气、环境和人类健康造成严重影响。常用的检测 VOCs 方法为预富集、热脱附气相色谱质谱法[3~5]等。这些方法样品的前处理过程复杂、耗时长，不能满足快速、直接、在线检测的要求。发展用于实时、在线的质谱检测方法已成为 VOCs 检测技术的主要发展方向。飞行时间质谱仪（TOFMS）以其快速检测速度、高分辨率、宽质量范围、高离子传输率、高灵敏度等众多优点，广泛应用于环境监测、工业检测、生物分析等领域。特别是 TOFMS 高分辨和高精度的特点，能为快速定性气体成分提供重要手段。同时，伴随着众多电离技术[6]，如光电离[6~9]、电喷雾[10~12]等的发展和成熟，飞行时间质谱技术将在环境监测领域发挥重要作用。紫外光电离是一种单光子阈值软电离技术，可将电离能低于其发射光子单光子能量的 VOCs 电离成分子离子。目前，紫外光电离技术已能与多种质量分析器联用，并已实现对柴油发动机排放废气、汽油等多种气体中 VOCs 的实时在线监测及定性与定量分析[13,14]，其检出限可达到 1×10^{-6}[15]或 1×10^{-9} 级[16]，能够满足环境监测领域在线检测需求。若与膜富集、加热进样装置或吹扫捕集系统等联用，仪器灵敏度还可进一步提高到 1×10^{-10} 级[17]。

本研究将真空紫外光电离源与垂直加速反射式飞行时间质量分析器联用，研制了真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪，并采用毛细管直接进样方式，实现了对 VOCs 的快速、在线检测。与传统电子轰击源（70 eV）质谱仪相比，本仪器检测的分子离子信号响应高，基本无碎片离子产生，适合样品的定性检测。结果表明，本仪器能够检测出香烟主流烟气中 60 多种有机化合物，对于羰基化合物、环烷烃化合物、脂类化合物、苯系物等各类 VOCs 的检测都有较强的分子离子峰信号响应。

2　实验部分

2.1　实验装置及试剂

利用模拟固定释放源装置[17]对仪器性能进行测试。该装置包括载气（N_2）、标准气体、减压阀、压力

2011-06-13 收稿；2011-07-07 接受
* E-mail：zhouzhen@shu.edu.cn

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

表、M3030V 气体质量控制流量计(韩国 INTECH 公司)、DB80 气体质量控制流量计显示器(大连北方测控工程有限公司)；气体混合器(自制)，各元器件通过聚四氟乙烯管(内径 4 mm)、三通接头等连接，如图 1 所示。

实验所用标准气体丙酮(200×10^{-6})、乙酸乙酯(200×10^{-6})、环己烷(200×10^{-6})、甲苯(200×10^{-6})、载气高纯氮气(99.99%)均由广州世源气体有限公司提供。

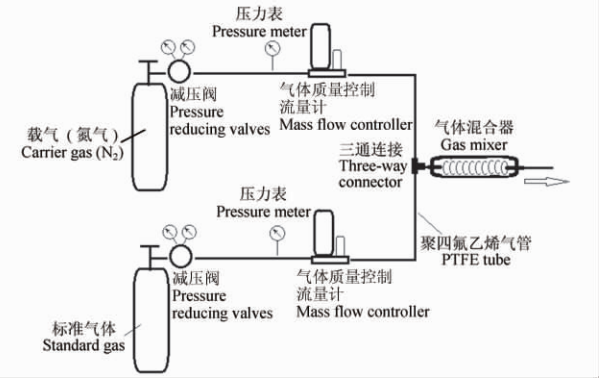

图 1　模拟固定释放源装置示意图

Fig. 1　Simulation device system of stationary emission sources

2.2　实验方法

通过气体质量控制流量计控制标准气体与载气(N_2)的流量比值改变释放气体浓度，将混合后的气体接入进样系统进样口，即可对排放气体进行检测。

3　结果与讨论

3.1　仪器的结构

仪器整机示意框图如图 2 所示。包括真空系统、毛细管进样系统、真空紫外灯电离源、垂直加速反射式飞行时间质量分析器、供电及控制系统、数据采集系统等部分。在真空系统内，使用抽速为110 L/min 的涡旋式干泵(SH110，Varian)作为前级泵，抽速为 270 L/s 分子泵(V301，Varian)，确保质量分析器的真空度低于 1×10^{-3} Pa。供电及控制系统、数据采集系统均由广州禾信分析仪器有限公司研发制造。

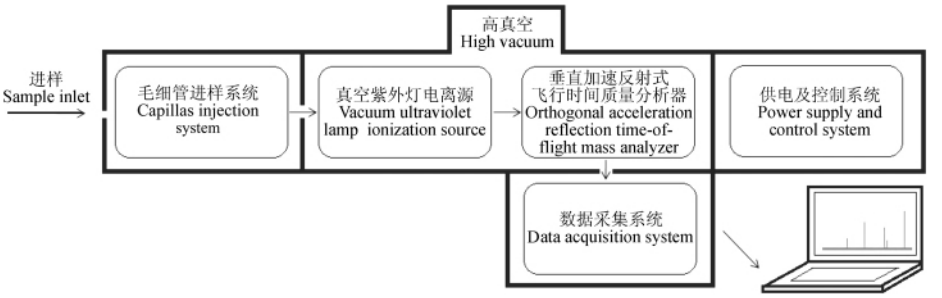

图 2　真空紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪结构示意框图

Fig. 2　Schematic arrangement of vacuum ultraviolet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer(VUV-SPI-TOFMS)

3.1.1　毛细管进样系统　为实现直接进样分析，采用微型真空泵(最大抽速为 1 L/min)引入气体。进样管路设有气流阀，控制进气流流速。仪器接口设计采用 10 cm×50 μm 的熔融石英毛细管(美国Upchurch Scientific 公司)将气体直接引入到离子源电离区域中。如图 3 所示，气流经毛细管端口三通处，一部分

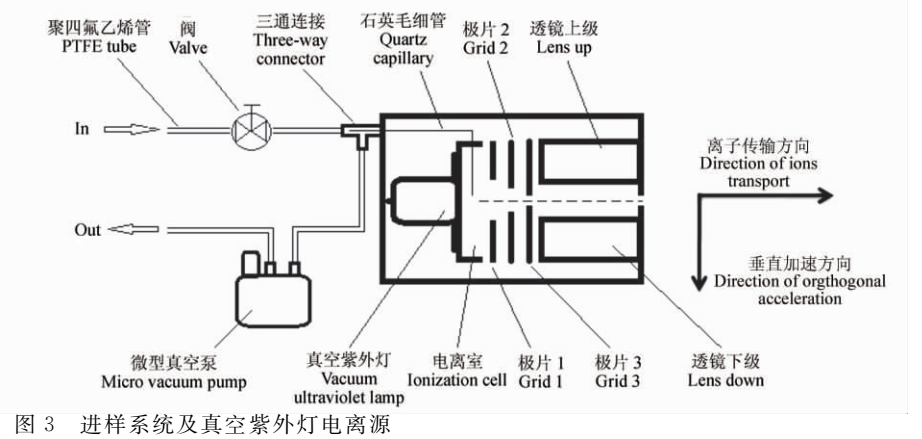

图 3　进样系统及真空紫外灯电离源

Fig. 3　Gas sampling system and vacuum ultraviolet lamp ionization source

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

一部分气体通过毛细管引入到电离室内电离，另经气路排空。毛细管参数的选择与分子泵的抽速相协调，保证仪器真空度要求。

3.1.2 真空紫外灯电离源 仪器离子源包括真空紫外灯、电离室、三级小孔极片及单透镜(透镜上级，透镜下级)等组成，示意图见图3。紫外灯为横向照射，光束照射方向与离子传输方向同向。由毛细管引入的有机物气体在电离室被紫外光电离形成的离子，由电离室与小孔极片形成的凸型电场吸引而进行传输。单透镜的聚焦作用可以将离子的初始能量分散转换为空间分散，以提高TOF质量分析器的分辨率。离子在透镜部分经调制聚焦后，传输到飞行时间质量分析器内的离子推斥区。经过优化，电离室电压为14.5 V，三级小孔极片中心孔径分别2.0，1.5和0.8 mm，电压分别为13.9，12.8和6.0 V；透镜上、下级所加电压分别为－70.0和－66.0 V。

仪器采用的真空紫外灯(PKS106，Heraeus)，经MgF_2窗口发射紫外光的单光子能量为10.6 eV，无法电离N_2(电离能15.58 eV)，O_2(电离能12.07 eV)，CO_2(电离能13.78 eV)，CO(电离能14.01 eV)，SO_2(电离能12.35 eV)等大气的主要成分，这在很大程度上减少了分析过程中空气本底对VOCs信号的干扰。

3.1.3 垂直加速反射式飞行时间质量分析器 飞行时间质量分析器包括推斥区、加速区、无场飞行区、离子反射区及微通道板检测器五部分，其设计原理、仪器尺寸、电压等参数已做过详细报道[17,18]。微通道板上产生的电压信号由数据采集系统采集记录并存入电脑。

3.2 仪器分辨率、质量精度、检出限及稳定性

利用模拟固定释放源装置配制浓度均为1×10^{-6}的丙酮、环己烷、乙酸乙酯和甲苯的混合气体进样检测，单秒采集信号所得质谱图见图4。1×10^{-6}甲苯信号的分辨率($R=m/\Delta m$，半峰宽)优于800，甲苯分子离子理论质量为92.06264，校正后实测值为92.05410，质量精度优于100×10^{-6}。仪器分辨率及质量精度均可满足实际气体样品检测需要。

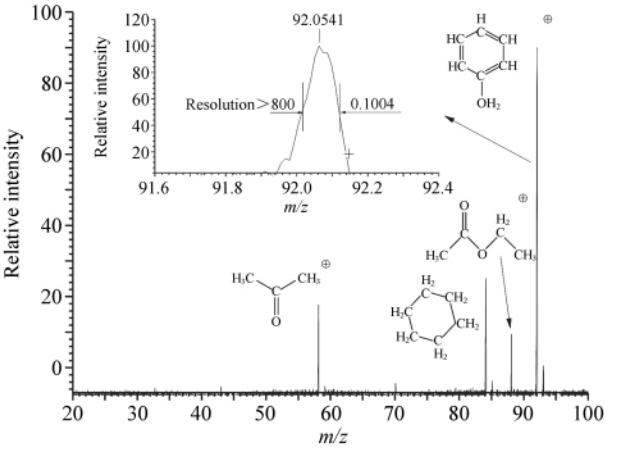

图4 丙酮(m/z 58)、环己烷(m/z 84)、乙酸乙酯(m/z 88)和甲苯(m/z 92)混合气体真空紫外灯电离源质谱图

Fig. 4 Vacuum ultraviolet ionization mass spectrum of a mixed gas sample with acetone(m/z 58), cyclohexane(m/z 84), ethyl acetate(m/z 88)and toluene(m/z 92)

丙酮、环己烷、乙酸乙酯和甲苯4种物质的电离能分别约为9.71，9.86，10.01和8.83 eV，在谱图中均以分子离子峰出现，基本无碎片离子峰。图4中1×10^{-6}的丙酮、环己烷、乙酸乙酯、甲苯单秒采集信号的信噪比(S/N)分别为9∶1，11∶1，7∶1和33∶1(信号强度分别为27.8，34.8，29.8和100.0，本底噪音平均强度为3.0)，若根据信噪比3∶1计算，4种挥发性有机物的定性检出限分别可达到0.33×10^{-6}，0.27×10^{-6}，0.42×10^{-6}和0.11×10^{-6}。

将丙酮标准气体接入模拟固定释放源装置，通过质量控制流量计控制总流量为800 mL/min，调节使丙酮气体的浓度分别为5×10^{-6}，10×10^{-6}，20×10^{-6}，40×10^{-6}和80×10^{-6}(V/V)，进行浓度梯度实验。图5a为丙酮信号强度随丙酮气体浓度变化图，6230～6470 s直接通入氮气，能够迅速清除样品，残留记忆效应小。图5b为连续3 d重复浓度梯度实验，绘制丙酮标准曲线相关系数R均可达到0.99。仪器的稳定性良好，能够满足实时、在线、连续检测的要求。

3.3 香烟主流烟气检测

将某品牌香烟(焦油量13 mg，烟气烟碱量1.3 mg，烟气CO量13 mg)过滤嘴接入进样气路，开启微型真空泵，点燃香烟，并通过调节阀调节流速，则烟气经管路差分进样，检测质谱图见图6。检测出香烟主流烟气中60多种化合物，主要化合物名称列于表1，检测结果与文献[20～24]报道基本一致。

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

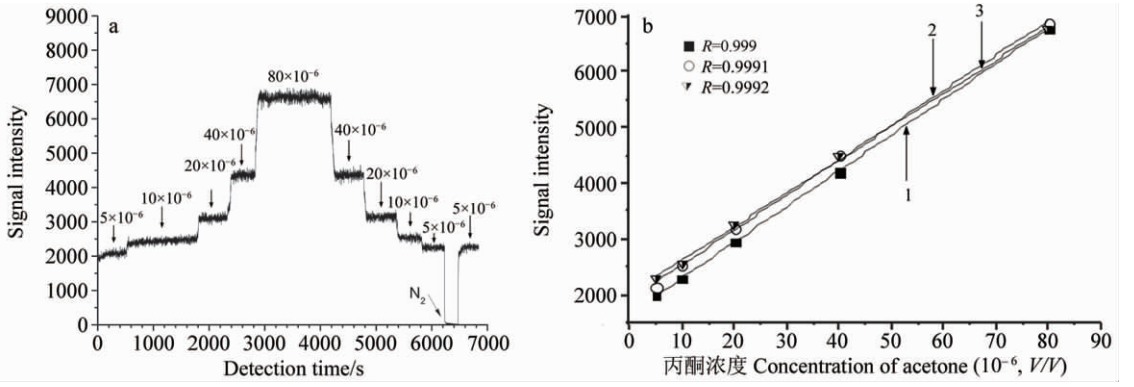

图 5　丙酮信号强度随释放源丙酮浓度变化图(a)；连续 3 d 重复实验数据绘制丙酮标准曲线(b)

Fig. 5　Curve of acetone signal vary with altering concentration of acetone(a) and acetone standard curve of repeat experiments for three consecutive days(b)

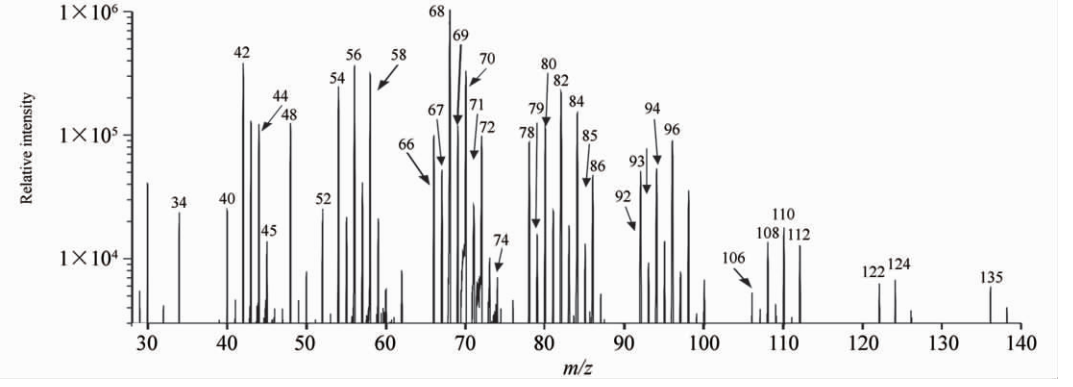

图 6　某品牌香烟主流烟气检测质谱图

Fig. 6　Mass spectrum of cigarette mainstream smoke

表 1　某品牌香烟主流烟气主要成分

Table 1　Major components of cigarette main stream smoke

m/z	化合物 Compounds	m/z	化合物 Compounds
34	硫化氢 Hydrogen sulfide	82	甲基呋喃、甲基环戊烯、环己烯 Methylfuran, methylcyclopentene, cyclohexene
40	丙炔 Propyne	84	环戊酮、二甲基丁烯、己烯 Cyclopentanone, dimethylbutene, hexene
42	丙烯 Propene	85	甲基吡咯烷、哌啶 Methylpyrrolidine, piperidine
44	乙醛 Acetaldehyde	86	甲基正丁醛、3-甲基-2-丁酮、戊酮 Methylbutanal, 3-methyl-2-butanone, pentanone
45	二甲胺、乙胺 Dimethylamine, ethylamine	92	甲苯 Toluene
48	甲硫醇 Methanthiol	93	苯胺、甲基吡啶 Aniline, methylpyridine
52	丁烯炔 Butenyne	94	苯酚、2-乙烯基呋喃 Phenol, 2-vinylfuran
54	1,3-丁二烯、1-丁炔 1,3-Butadiene, 1-butyne	96	二甲基呋喃、糠醛 Dimethylfuran, furfural
56	2-丙烯醛、丁烯、异丁烯 2-Propenal, butene, 2-methylpropene	106	二甲苯、乙基苯、苯甲醛 Xylene, ethylbenzene, benzaldehyde
58	丙酮、丙醛 Acetone, propanal	108	苯甲醚，二甲基吡啶，甲基苯酚 Anisole, dimethylpyridine, methylphenol
66	环戊二烯 Cyclopentadiene	110	苯二酚、2-乙酰呋喃、甲基糠醛 Dihydroxybenzene, 2-Acetylfuran, methylfurfural
67	吡咯 Pyrrole	112	乙酰基环戊烷 Acetylcyclopentane
68	呋喃、异戊二烯、1,3-戊二烯、环戊烯 Furan, isoprene, 1,3-pentadiene, cyclopentene	122	苯甲酸、乙基苯酚、对羟基苯甲醛 Benzoic acid, ethylphenol, hydroxybenzaldehyde
69	吡咯啉 Pyrroline	124	磷甲氧基苯酚、愈创木酚 Dihydroxymethylbenzene, guaiacol
70	2-丁烯醛、戊烯 2-Butenal, pentene	136	柠檬烯、甲氧基苯甲醛 Limonene, methoxybenzaldehyde
71	吡咯烷 Pyrrolidine		
72	2-甲基丙烯醛、2-丁酮、丁醛 2-Methylpropenal, 2-butanone, butanal		
74	四氢呋喃 Tetrahydrofuran		
78	苯 Benzene		
79	吡啶 Pyridine		
80	吡嗪 Pyrazine		

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

实验表明，研制的紫外灯单光子电离源飞行时间质谱仪的质量分辨率优于800，质量精度优于1.0×10^{-4}，稳定性良好，对于丙酮、环己烷、乙酸乙酯和甲苯的检出限可分别达到0.33×10^{-6}，0.27×10^{-6}，0.42×10^{-6}和0.11×10^{-6}。对香烟主流烟气中绝大多数挥发性有机物都能有较强的响应，并多以分子离子峰出现，避免了碎片峰、空气背景峰对分析结果的干扰，能够实现各种环境介质(气相、固相、液相)中多种挥发性有机物的快速、直接、在线检测。

References

1 Jenkin M E, Clemitshaw K C. *Atmos. Environ.*, **2000**, 34(16): 2499～2527

2 Duan J C, Tan J H, Yang L, Wu S, Hao J M. *Atmos. Res.*, **2008**, 88(1): 25～35

3 Daughtrey E H, Oliver K D, Adams J R, Kronmiller K G, Lonneman W A, McClenny W A. *J. Environ. Monitor.*, **2001**, 3(1): 166～174

4 Ulanowska A, Kowalkowski T, Hrynkiewicz K, Jackowski M, Buszewski B. *Biomed. Chromatogr.*, **2011**, 25(3): 391～397

5 Wang D K W, Austin C C. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2006**, 386(4): 1099～1120

6 CHEN Huan-Wen, HU Bin, ZHANG Xie(陈焕文，胡 斌，张 燮). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2010**, 38(8): 1069～1088

7 Poterya V, Tkac O, Fedor J, Farnik M, Slavicek P, Buck U. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 290(2-3): 85～93

8 Deng L L, Zhang L D, Guo H J, Jia L Y, Pan Y, Yin H, Qi F. *J. Mass Spectrom.*, **2010**, 45(7): 734～739

9 Shu J N, Gao S K, Li Y. *Aerosol Sci. Tech.*, **2008**, 42(2): 110～113

10 Yang Z, Zhang T, Pan Y, Hong X, Tang Z C, Qi F. *J. Am. Soc. Mass Spectr.*, **2009**, 20(3): 430～434

11 Zhang J I, Talaty N, Costa A B, Xia Y, Tao W A, Bell R, Callahan J H, Cooks R G. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2011**, 301(1-3): 37～44

12 Verardo V, Gomez Caravaca A M, Segura Carretero A, Caboni M F, Fernandez Gutierrez A. *Electrophoresis*, **2011**, 32(6-7): 669～673

13 Wang J, Yang B, Li Y Y, Tian Z Y, Zhang T C, Qi F, Koichi Nakajima. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2007**, 263: 30～37

14 Adam T, Zimmermann R. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2007**, 389: 1941～1951

15 HOU Ke-Yong, DONG Can, ZHANG Na-Zhen, XU Xiu-Ming, WANG Jun-De, YAO Lian, CHAI Zhi-Ping, LI Hai-Yang(侯可勇，董 璨，张娜珍，徐秀明，王俊德，姚 琏，柴志平，李海洋). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34(12): 1807～1812

16 Wu Q H, Hua L, Hou K Y, Cui H P, Chen P, Wang W G, Li J H, Li H Y. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 295: 60～64

17 Yamamoto Y, Kanno N, Tonokura K, Yabushita A, Kawasaki M. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 296: 25～29

18 Gao W, Huang Z X, Nian H Q, Shen X J, Wang P, Li M, Cheng P, Dong J G, Xu X, Zhou Z. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2010**, 294(2-3): 77～82

19 GAO Wei, HUANG Zheng-Xu, GUO Chang-Juan, NIAN Hui-Qing, DONG Jun-Guo, FU Zhong, CHEN Shao-De, ZHOU Zhen(高 伟，黄正旭，郭长娟，粘慧青，董俊国，傅 忠，陈少德，周 振). *J. Chinese Mass Spectrom. Soc.*(质谱学报), **2008**, 29(4): 209～217

20 Ding Y S, Ashley D L, Watson C H. *J. Agr. Food Chem.*, **2007**, 55(15): 5966～5973

21 Adam T, Mitschke S, Streibel T, Baker R R, Zimmermann R. *Chem. Res. Toxicol.*, **2006**, 19(4): 511～520

22 Adam T, Mitschke S, Streibel T, Baker R R, Zimmermann R. *Anal. Chim. Acta.*, **2006**, 572(2): 219～229

23 Muhlberger F, Streibel T, Wieser J, Ulrich A, Zimmermann R. *Anal. Chem.*, **2005**, 77(22): 7408～7414

24 Adam T, Streibel T, Mitschke S, Muhlberger F, Baker R R, Zimmermann R. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2005**, 74(1-2): 454～464

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

Vacuum Ultraviolet Single Photon Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometer

TAN Guo-Bin[1], GAO Wei[1], HUANG Zheng-Xu, HONG Yi[1],
FU Zhong[1,2], DONG Jun-Guo[1], CHENG Ping[1], ZHOU Zhen*[1]
[1](*School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai* 200444)
[2](*Guangzhou Hexin Anallytical Instrument CO., LTD., Guangzhou* 510530)

Abstract A home-made vacuum ultraviolet single photon ionization time-of-flight mass spectrometer (VUV-SPI-TOFMS) was introduced, including vacuum system, sampling inlet system, vacuum ultraviolet ionization source, reflection time-of-flight mass analyzer and data acquisition system. Single photon ionization with vacuum ultraviolet light is a particularly soft ionization technique. Volatile organic compounds (VOCs) with ionization energy less than the photon energy (10.6 eV), could be ionized into molecular ions. It was nearly fragmentation free compared with electron ionization, and very suitable for qualitative analysis. The mass resolution of instrument was higher than 800 (Full width at half maximum, FWHM) and the mass accuracy was better than 1.0×10^{-4}. The initial experiments showed that more than 60 components from cigarette mainstream smoke could be detected, and the limits of detection for acetone, cyclohexane, ethyl acetate and toluene were 0.33×10^{-6} (V/V), 0.27×10^{-6} (V/V), 0.42×10^{-6} (V/V) and 0.11×10^{-6} (V/V), respectively. This instrument could be used for real-time and on-line analysis for VOCs in various environmental media (gas, solid, liquid), and if combined with a membrane inlet system, heating device or purge and trap system, a higher sensitivity could be achieved.

Keywords Vacuum ultraviolet single photon ionization; Soft ionization; Time-of-flight mass spectrometer; Volatile organic compounds; On-line analysis

(Received 13 June 2011; accepted 7 July 2011)

《分析化学》(2012 年)

邮发代号 12－6　　本刊承办广告业务

《分析化学》(ISSN 0253-3820, CODEN FHHHDT, CN 22-1125/O6)是中国科学院和中国化学会共同主办的专业学术期刊，主要报道我国分析化学创新性研究成果，反映国内外分析化学学科前沿和进展。刊物设有研究快报、特约来稿、研究报告、研究简报、评述与进展、仪器装置与实验技术、来稿摘登等栏目。读者对象为从事分析化学研究和测试的科技人员及大专院校师生。本刊也是有关图书、情报等部门必不可少的信息来源。

《分析化学》目前是我国自然科学核心期刊及全国优秀科技期刊，1999 年荣获首届国家期刊奖，2000 年获中国科学院优秀期刊特别奖，2001 年入选“中国期刊方阵”高知名度、高学术水平的“双高”期刊，2002 年又荣获第二届国家期刊奖和第三届中国科协优秀科技期刊奖。论文已被包括美、英、日、俄的国内外 30 余种刊物和检索系统收录。根据中国科技信息研究所 2010 年发布的“中国科技期刊引证报告”获悉，本刊影响因子 1.290，总被引频次 4042，均居中国科技期刊化学类第二。本刊连续多年被选入美国权威文摘《化学文摘》(CA)摘引量最大的 1000 种期刊(简称“CA 千种表”)中，并居我国入选“CA 千种表”期刊的前列。从 1999 年第 27 卷第 1 期开始被美国科学信息研究所(Institute for Scientific Information)正式收入《科学引文索引扩大版》(Science Citation Index Expanded, SCIE, also known as SciSearch)，同时还被收入《Research Alert》和《Chemistry Citation Index》等 ISI 系列。2010 年 SCI 影响因子为 0.798。

本刊为月刊，160 页(大 16 开)，由科学出版社出版。国内单价 30.00 元，全年 360.00 元。邮发代号 12－6，全国各地邮局订阅，国外代号 M336，中国国际书店订购，漏订读者，可与编辑部联系。

编辑部地址：长春市人民大街 5625 号　　邮政编码：130022

电话：(0431)85262017/85262018　　传真：(0431)85262018　　E-mail：fxhx@ciac.jl.cn　　网址：http://www.analchem.cn

广告代理：北京行胜言广告有限公司　　电话：010-51289220 52086537　　广告经营许可证号：第 2200004000094 号

© 1994-2011 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net