

同分异构体挥发性有机物的放电离子淌度谱研究

韩海燕, 贾先德, 黄国栋, 王鸿梅, 李建权, 金顺平, 江海河, 储焰南*, 周士康

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 离子淌度谱利用大气压下不同离子在电场中的运动速度不同来达到分离离子的目的。离子在电场中的运动速度不仅与离子的质量有关, 也与离子的结构有关, 因此离子淌度谱可以有效地用来区分同分异构体。文章报道了用自行研制的放电离子源离子淌度谱仪对碳骨架异构、官能团类别异构和官能团位置异构的三类同分异构体进行了实验研究, 得到了九种挥发性有机物的离子淌度谱, 测量了各离子的约化迁移率, 与前人使用神经网络理论得到的计算值相一致。实验表明这些同分异构体有机物能够在高分辨的离子淌度谱中实现分离, 而且对本实验所研究的九种同分异构体有机物而言, 迁移率大小符合规律: 醇类 < 酮类 < 芳香类, 直链 < 分支 < 环状, 对位 < 间位 < 邻位。实验中使用指数稀释法对样品进行了定量分析, 利用该方法得到的检测限达到 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级。其中对官能团类别异构的同分异构体以及丁醇同分异构体的放电离子淌度谱研究均为首次报道。

关键词 离子淌度谱; 同分异构体; 挥发性有机物

中图分类号: O433.5 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2007)10-1925-04

引言

常用的同分异构体分离技术有色谱^[1], 光谱^[2]和质谱^[3]分析方法。常规色谱技术分析速度较慢, 光谱技术探测灵敏度有限, 质谱虽然可以通过离子碰撞解离的方法来区分同分异构体, 但是仅限于对解离机理已知的同分异构体进行分析, 因此有一定的应用局限性。色谱、光谱和质谱检测设备通常较复杂, 价格也较昂贵。

离子淌度谱(ion mobility spectrometry, IMS)技术^[4,5]是利用不同质量或结构的离子在电场中的运动速度不同来实现离子的分离和测量, 因此该技术能够区分同分异构体。离子淌度谱设备通常在大气压下进行工作, 不需要真空系统, 仪器体积小, 造价低。另外, 离子淌度谱检测有很高的探测灵敏度, 可以达到 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 甚至 $\text{pg} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级^[6]。离子淌度谱技术的这些特点使得它适合对痕量有机物进行在线监测。但利用离子淌度谱进行同分异构体有机物研究的报道较少, 主要包括胺类^[7-9]、芳香类^[10-12]、酮类^[13]有机物, 而且这些同分异构体均属于官能团相同的同类有机物。

利用自行研制的离子淌度谱装置对包括官能团类别异构、官能团位置异构和碳骨架异构的三类同分异构体挥发性有机物进行了实验研究, 测量了各种离子的淌度谱和离子约

化迁移率, 并对样品进行了定量分析, 获得了相应的检测限。

1 实验部分

1.1 仪器

实验使用的装置为自行研制的离子淌度谱仪, 图1为离子淌度谱的原理图。与传统的放射性⁶³Ni离子源IMS不同, 本实验装置采用了无放射性的放电离子源。研究表明, 放电离子源IMS比放射性⁶³Ni离子源IMS具有更高的探测灵敏度和更宽的检测范围^[11, 14, 15]。

1.2 试剂

实验中使用的有机物试剂均为分析纯, 纯度 99.7% (上海联试化工试剂有限公司)。载气及漂移气体为纯净空气。

2 结果与讨论

2.1 反应离子峰的淌度谱

离子淌度谱仪器中所利用的反应离子是 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, 该离子由离子源区发生的一系列离子-分子反应产生^[16]。图2是实验获得的反应离子的淌度谱, 含有的单一离子信号是反

收稿日期: 2006-08-08, 修订日期: 2006-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(20577049), 安徽省优秀青年科技基金项目(06045098)和合肥物质科学研究院院长基金项目资助

作者简介: 韩海燕, 1979年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在读博士生 *通讯联系人 e-mail: ychu@aiofm.ac.cn

应离子峰 (reaction ion peak, RIP)。利用公式 (1) 计算出该离子的约化迁移率^[17] K_0 为 $2.18 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 该值与文献^[18]报道的 $(\text{H}_2\text{O})_n \text{H}^+$ 离子的约化迁移率一致。

$$k_0 = \frac{L}{E_r} \frac{p}{760} \frac{273}{T} \quad (1)$$

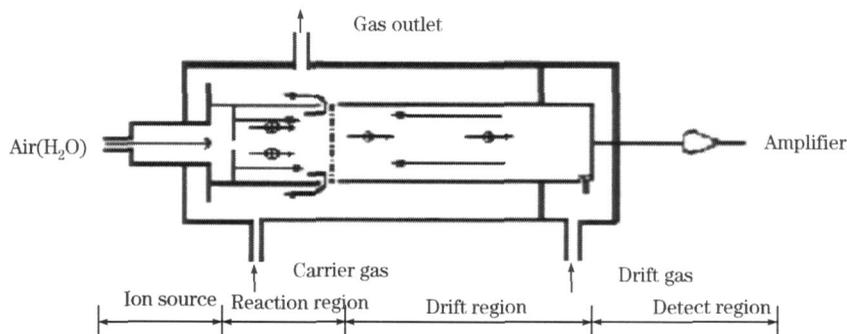


Fig 1 Schematic principle of ion mobility spectrometer

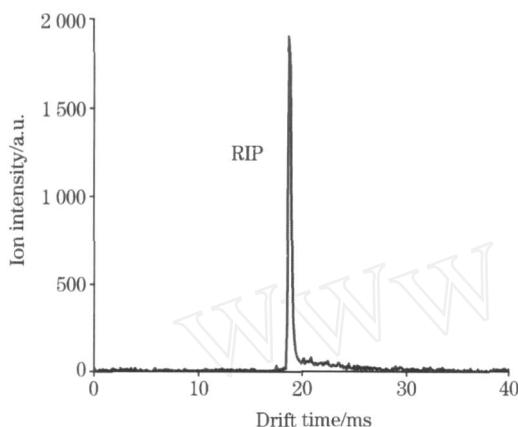


Fig 2 High resolution ion mobility spectrometry of reagent ion

由图 2 计算出的离子淌度谱的分辨率为 60, 而目前国外商用离子淌度谱仪器的分辨水平一般在 40 左右。对分子结构相近的同分异构体而言, 它们的离子迁移率差别非常小, 在离子淌度谱中离子峰出现的时间也很接近。因此, 本实验中, 离子淌度谱的高分辨率将有利于对同分异构体进行有效鉴别和分离。

当挥发性有机物样品进入到离子淌度谱仪反应区后, 如果样品的质子亲和势大于水的质子亲和势, 则通过质子转移反应, 可以使样品分子离子化^[19, 20]。这时, 所得到的离子淌度谱图中, 反应离子峰强度减弱, 并且有产物离子峰出现。

2.2 正丁酮与正丁醛

正丁酮与正丁醛是互为官能团类别异构(酮基和醛基)的两种同分异构体, 图 3 给出了它们的离子淌度谱。形成的正丁酮和正丁醛离子的迁移时间分别为 20.09 和 20.70 ms, 正丁酮离子的迁移时间小于正丁醛离子的迁移时间, 根据迁移率的理论计算公式^[21]可知这是由于正丁酮离子与漂移气体的碰撞截面较小, 使其迁移率大于正丁醛离子的迁移率。

2.3 丁醇同分异构体

丁醇的醇类同分异构体有四种, 分别为正丁醇、仲丁醇、异丁醇和叔丁醇。

2.3.1 官能团位置异构

正丁醇与仲丁醇, 异丁醇与叔丁醇互为官能团位置异构的同分异构体。图 4 和图 5 分别给出了正丁醇与仲丁醇, 异丁醇与叔丁醇的离子淌度谱图。图 4 中仲丁醇离子对应的迁移时间为 21.31 ms, 正丁醇离子迁移时间为 21.91 ms; 图 5 中叔丁醇离子的迁移时间为 21.10 ms, 异丁醇离子的迁移时间为 21.70 ms。这同样是由于离子与漂移气体碰撞截面的大小为仲丁醇 < 正丁醇, 叔丁醇 < 异丁醇。

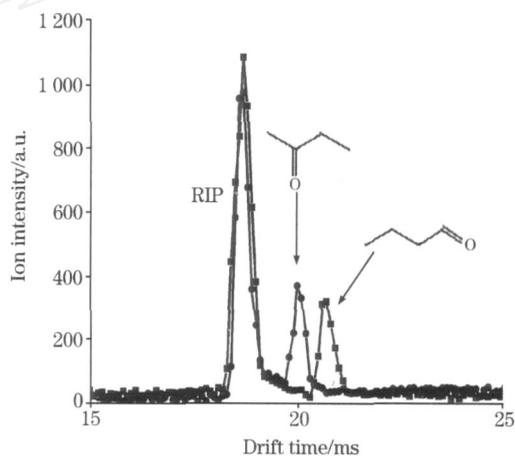


Fig 3 Ion mobility spectra of 1-butanone and 1-butanal

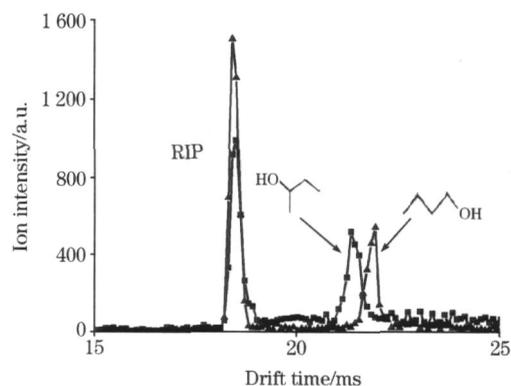


Fig 4 Ion mobility spectra of 1-butanol and sec-butanol

2.3.2 碳骨架异构

在丁醇的 4 个同分异构体中, 正丁醇与异丁醇、正丁醇与叔丁醇、仲丁醇与异丁醇、仲丁醇与叔丁醇之间均为碳骨架异构。由图 4 和图 5 中各离子的迁移时间可以看出, 直链型结构的正丁醇离子的迁移率比其他分支结构的三种离子的迁移率要小。

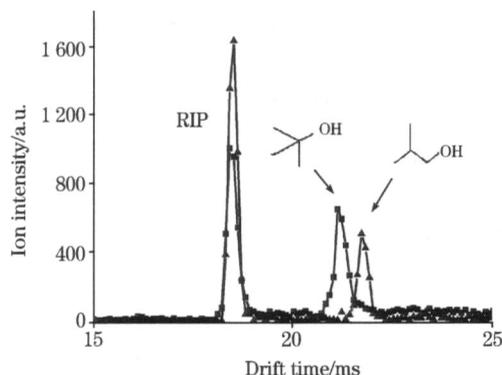


Fig 5 Ion mobility spectra of iso-butanol and tert-butanol

2.4 二甲苯同分异构体

图 6 给出的环状结构有机物二甲苯的三种同分异构体的实验结果。三种样品分子均为甲基位置异构。由图 6 可看出三种样品离子的迁移时间为: 对二甲苯 > 间二甲苯 > 邻二甲苯, 因此离子的迁移率为对二甲苯 < 间二甲苯 < 邻二甲苯。

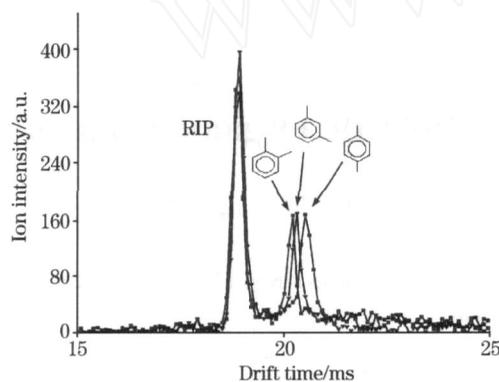


Fig 6 Ion mobility spectra of *o*-xylene, *m*-xylene and *p*-xylene

实验对以上九种有机物的离子淌度谱进行了多次重复测量, 结果表明淌度谱中同分异构体离子迁移时间的差异并不是由实验误差所引起的。

2.5 迁移率的比较

通过对上述各种同分异构体有机物离子淌度谱的实验测量, 可以计算出各样品对应离子的约化迁移率, 列于表 1 示出。表中同时列出了文献报道的理论计算结果^[22]。

可以发现, 实验所测量的离子约化迁移率与前人理论计算的结果基本一致。对本实验所研究的九种同分异构体有机物而言, 迁移率大小符合下面的规律, 即,

醇类 < 酮类 < 芳香类; 直链 < 分支 < 环状; 对位 < 间位 < 邻位。

Table 1 Reduced mobility K_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) of ion for the nine samples

样品	分子式	实验迁移率	计算值 ^[22]
正丁醛	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1.94	1.91
正丁酮	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	1.99	1.93
正丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1.82	1.80
异丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1.85	1.81
仲丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1.88	1.81
叔丁醇	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1.90	1.91
邻二甲苯	C_8H_{10}	1.98	
间二甲苯	C_8H_{10}	1.97	1.91
对二甲苯	C_8H_{10}	1.95	1.90

2.6 检测限的测定

使用指数稀释法对样品的浓度进行标定, 测量了各离子强度与样品浓度之间的关系。作为例子, 图 7 给出的是正丁酮样品浓度与所检测到的正丁酮离子强度的关系图。可以看出, 离子淌度谱检测的动态范围大约为 $10 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1} \sim 3 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 获得的探测灵敏度为 $1.3 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于其它有机物样品的检测限也在 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级。

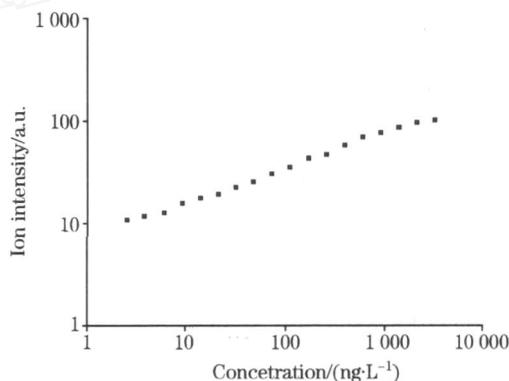


Fig 7 Dependence of 1-butanone ion signal on 1-butanone concentration

3 结论

利用自行研制的放电离子源离子淌度谱装置, 研究了包括官能团类别异构、官能团位置异构和碳骨架异构的三类同分异构体挥发性有机物的离子淌度谱, 成功地将其进行了分离, 并测量了它们的约化迁移率, 获得的结果与理论计算值相一致。对样品的浓度进行了定量测量, 获得了 $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ 量级的检测限。其中对官能团类别异构的同分异构体以及丁醇同分异构体的放电离子淌度谱研究均为首次报道。

参 考 文 献

- [1] XU Wei-bing, WANG Shu-qin, ZHANG Wen-bin(徐维并, 王淑琴, 张文彬). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1994, 14(1): 37.
- [2] PANG Xi-ryan, SUN Han-wen, WANG Ting(庞秀言, 孙汉文, 王 婷). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 146.
- [3] LI Xing-lin, SONG Feng-rui(李兴林, 宋风瑞). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1998, 18(3): 261.
- [4] LI Fang, XIE Zhi-yong, H Schmidt, et al(李 芳, 谢志永, H Schmidt, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(6): 1025.
- [5] ZHANG Zhuo-yong, CHEN Guo-xiang, Harrington Peter de B(张卓勇, 陈国祥, Harrington Peter de B). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1530.
- [6] Barnett D A, Guevremont R, Purves R W. Appl. Spectrosc., 1999, 53(11): 1367.
- [7] Creaser C S, Griffiths J R. Anal. Chim. Acta, 2001, 436(2): 273.
- [8] Creaser C S, Griffiths J R, Stockton B M. Eur. J. Mass Spectrom., 2000, 6(2): 213.
- [9] Karpas Z. Anal. Chem., 1989, 61(7): 684.
- [10] Borsdorf H, Rudolph M. Int J. Mass Spectrom., 2004, 232(2): 117.
- [11] Borsdorf H, Rudolph M. Int J. Mass Spectrom., 2001, 208(1-3): 67.
- [12] Francis W, Karasek, David M K. Anal. Chem., 1974, 46(6): 780.
- [13] Borsdorf H, Nazarov E G., Eiceman G A. J. Am. Soc. Mass Spectrom., 2002, 13(9): 1078.
- [14] Borsdorf H, Eiceman G A. Appl. Spectrosc., 1999, 53: 338A.
- [15] Dzidic I, Carroll D I, Stillwell R N et al. Anal. Chem., 1976, 48(12): 1763.
- [16] Good A, Durden D A, Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, 52(1): 212.
- [17] Spangler G E. Anal. Chem., 1993, 65(21): 3010.
- [18] Carroll D I, Dzidic I, Stillwell R N, et al. Anal. Chem., 1975, 47(12): 1956.
- [19] Caldin E F, Gold V. Proton Transfer Reactions, New York: Wiley, 1975. 31.
- [20] Griffin G W, Dzidic I, Carroll D I, et al. Anal. Chem., 1973, 45(7): 1204.
- [21] Revercomb H E, Mason E A. Anal. Chem., 1975, 47(7): 970.
- [22] Matthew D W, Sutter J M, Jurs P C. Anal. Chem., 1996, 68(23): 4237.

Ion Mobility Spectrometry for the Isomeric Volatile Organic Compounds

HAN Hai-yan, JIA Xian-de, HUANG Guo-dong, WANG Hong-mei, LI Jian-quan, JIN Shun-ping, JIANG Hai-he, CHU Yan-nan*, ZHOU Shi-kang

Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Ion mobility spectrometry (IMS) is based on determining the drift velocities, which the ionized sample molecules attain in the weak electric field of a drift tube at atmospheric pressure. The drift behavior can be affected by structural differences of the analytes, so that ion mobility spectrometry has the ability to separated isomeric compounds. In the present article, an introduction to IMS is given, followed by a description of the instrument used for the experiments to differentiate isomeric compounds. Positive ion mobility spectras of three kinds of isomeric volatile organic compounds were studied in a homemade high-resolution IMS apparatus with a discharge ionization source. The study includes the differences in the structure of carbon chain, the style of function group, and the position of function group. The reduced mobility values were determined, which are in very good agreement with the previously reported theoretical values using neural network theory. The influence of the structural features of the substances and including the size and shape of the molecule has been investigated. The reduced mobility values increases in the order: alcohols < acetones < aromas, linears < branches < cycles, and para < meta < ortho-. The deviating ion mobility spectra of the constitutional isomers studied reflect the influence of structural features. In order to calibrate or determine the detection limits and the sensitivity of the ion mobility spectrometry, the exponential dilution flask (EDF) was used. Using this method, the detection limit of the analytes can reach the order of magnitude of $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$.

Keywords Ion mobility spectrometry; Isomer; Volatile organic compounds

*Corresponding author

(Received Aug. 8, 2006; accepted Nov. 16, 2006)