

## 一种光电离离子阱质谱仪技术研究

黄泽建<sup>1</sup>, 唐晓强<sup>2</sup>, 方 向<sup>1</sup>

(1. 中国计量科学研究院, 北京 100013; 2. 吉林大学, 吉林 长春 130026)

**摘要:**介绍了自行研制的紫外光电离离子阱质谱仪的原理和性能。真空紫外灯产生能量为 10.6 eV, 光子照射到离子阱内部, 挥发到离子阱内的样品气体被光子电离, 随即被离子阱捕获。离子阱既作为电离室, 同时又作为质量分析器, 并且不断将样品离子富集, 从而大大提高了质谱仪的检测灵敏度。样品气体分子在光子的照射作用下只产生单电荷母离子, 不产生碎片离子, 以该电离方式获得的质谱图非常简单, 因此气体样品不需分离即可进行检测。紫外光电离和离子阱质谱仪的结合将特别适合挥发性有机污染物和有毒气体的现场快速检测, 具有广泛的市场前景。

**关键词:**光电离; 离子阱质谱; 线性离子阱; 矩形离子阱

**中图分类号:** O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2009)02-65-05

## Development and Research of a Miniature Photoionization Ion Trap Mass Spectrometer

HUANG Ze-jian<sup>1</sup>, TANG Xiao-qiang<sup>2</sup>, FANG Xiang<sup>1</sup>

(1. *National Institute of Metrology P. R. China, Beijing 100013, China;*

*2. Jilin University, Changchun 130026, China*)

**Abstract:** The principle and performance of a home-made miniature photoionization ion trap mass spectrometer was introduced. The ultraviolet photons with the energy of 10.6 eV were generated by VUV lamp, and they were irradiated into the ion trap. The volatile sample in the ion trap was ionized by the photons, and then captured and analyzed by the ion trap. The ion trap was not only used as ionization volume, but also mass analyzer, which continually collected sample ions in order to enormously improve the detection sensitivity of mass spectrometer. Photoionization is a soft ionization method. Therefore, there're only single charged parent ions of the sample gas molecule under the condition of photons' irradiation effect, and no fragment ions produced. Consequently, the mass spectra obtained from photoionization is very simple, and the sample gas can be detected without pre-separation. The integration of soft photoionization and ion trap mass spectrometer is specially fit for in-suit detection of VOCs and noxious gas. Thus, there will be a far-ranging market prospect.

**Key words:** photoionization; ion trap mass spectrometer; linear ion trap; rectilinear ion trap

收稿日期: 2008-09-11; 修回日期: 2008-11-14

基金项目: 国家自然科学基金——高灵敏度阱内光电离-离子阱质谱技术及关键部件(No. 20575015)资助

作者简介: 黄泽建(1978~), 男(汉族), 四川人, 助理研究员, 从事质谱新技术研究和质谱仪器开发。E-mail: huangzj@nim.ac.cn

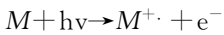
通信作者: 方 向(1963~), 男(汉族), 湖南人, 研究员。E-mail: fangxiang@china.com

质谱是对分子结构分析最精确的方法之一,通常用来对未知物进行定性分析和对混合物(比如空气或者液体)中已知组分进行定量检测。由于质谱检测在化学分析过程中的快速、高灵敏度和高准确度的特点,随着质谱仪体积和功耗的不断降低,相信其在公共安全、国际反恐、环境保护以及工业过程控制中必将得到广泛应用。小型化和便携式是当今质谱仪发展的一项重要内容。

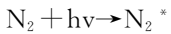
电离源是质谱仪器中非常重要的一个关键部件,质谱可分析的范围在很大程度上取决于所采用的离子化方式。

光离子化作为一种电离方式,可以使电离能小于光子能量的样品分子得到电离,本工作中所使用的光子能量为 10.6 eV,因此它可以使空气中大多数有机物和部分无机物电离,但仍保持空气中的基本成分如  $N_2$  (电离能  $IE=15.58$  eV)、 $O_2$  ( $IE=12.07$  eV)、 $CO_2$  ( $IE=13.78$  eV)、 $H_2O$  ( $IE=12.62$  eV) 等不被电离。其典型应用就是色谱质谱联用仪上的大气压光电离(APPI)源。

光离子化的反应机理为:



如果使用载气(如氮气),那么,下面的电离过程也将发生:



由于光离子化可以电离极低浓度的挥发性有机化合物(VOCs)和其他有毒气体,并且具有选择性,因此,光电离技术在各种应急事故的处理中就有着先天的优势。

APPI 是在液相色谱-质谱联用仪(LC/MS)上发展的一种新电离技术<sup>[1]</sup>,主要用于对弱极性和非极性分子的分析,这一技术得到了迅速的发展,但主要应用在实验室台式仪器上,尤其是 LC/MS 上。作为便携式质谱仪,引入光离子化离子源还少有文献报道。大连化学物理研究所利用光离子化源与飞行时间质谱相结合,开展了较为深入的研究<sup>[2-4]</sup>,在国内走在最前沿。然而,由于飞行时间质谱对真空度的要求,以及质量分辨与飞行管道长度之间的矛盾,使得飞行时间质谱在体积上相对离子阱质谱来说,几乎没有优势。而离子阱质谱由于离子阱质量分析器小巧,同时对真空的要求也很低,因此,非常适合便携式和微型化设计。国内关于光离子化源与离子

阱质谱仪相结合所开展的研究尚无报道,本研究将填补这一空白。

## 1 实验部分

### 1.1 实验装置

自制的光电离离子阱质谱仪,其原理部分由真空紫外灯(Supelco, Model 108)、矩形离子阱<sup>[5]</sup>(实验室自制)和电子倍增器(DeTech, Model 397)组成;真空部分由真空腔(实验室自制)、涡轮分子泵(Pfeiffer, Model TMH071P)和机械泵(Edwards, Model RV3)构成,系统结构示于图 1。

真空紫外灯是一种常见的单光子发射源,其前端为氟化镁玻璃,灯内抽成真空,然后充以不同的惰性气体,通过施加一定的高压,可以得到发光能量在 8~12 eV 之间的紫外光线,电离能低于该能量的气体分子即可以被该紫外光致电离。本工作采用的真空紫外灯内部所充气体为氦气,发出紫外光线能量恒定为 10.6 eV。紫外灯沿着离子阱轴向,正对前端盖中心孔位置,紫外光线沿着该小孔进入离子阱内部。紫外灯距离离子阱前端盖约 2 mm。样品气体从离子阱侧面通入其中,气体分子在紫外光子的照射下被电离,形成单电荷的分子离子,随即被离子阱捕获。在缓冲气的碰撞作用下,被捕获的离子不断与其完成能量交换,最后相对稳定的存储于离子阱内部。缓冲气采用高纯氦气,流速控制在  $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  左右,腔体内的真空大约维持在  $0.0067\sim 0.0133$  Pa 之间。紫外光子在一个离子阱电离周期内连续电离样品气体分子,并被离子阱持续不断地捕获,从而实现样品离子的富集。改变叠加到离子阱上的射频电压,被存储的离子按照质荷比从离子阱的狭缝逐出,经电子倍增器,微电流放大器放大和数据采集器采集,从而实现对所富集离子的质量分析过程,完成对样品的检测。

电路控制和驱动系统采用中国计量科学研究院化学所质谱课题组自行研发的四极质谱仪通用测控平台。在本系统中,主要采用其 32 位嵌入式控制系统、射频电源、小信号放大、辅助波形发生、高压控制等部分,部件和控制图示于图 2。

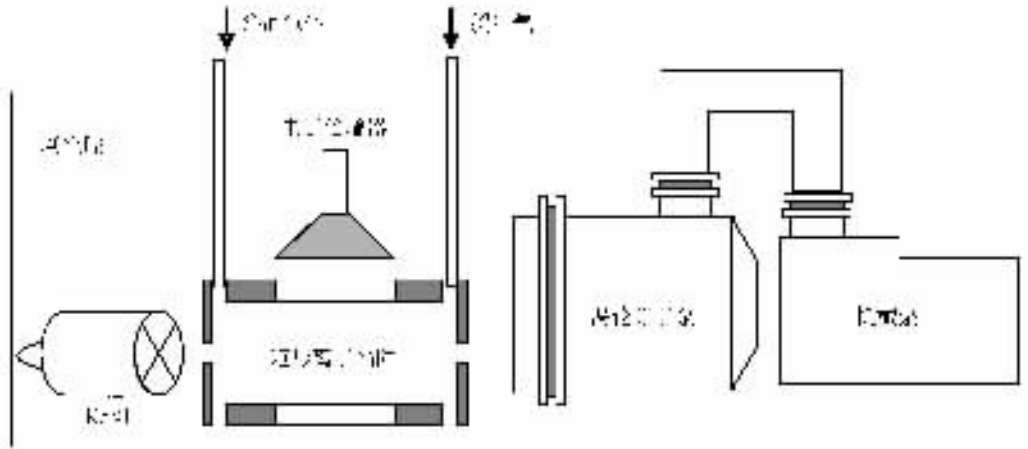


图 1 系统结构图

Fig. 1 System configuration

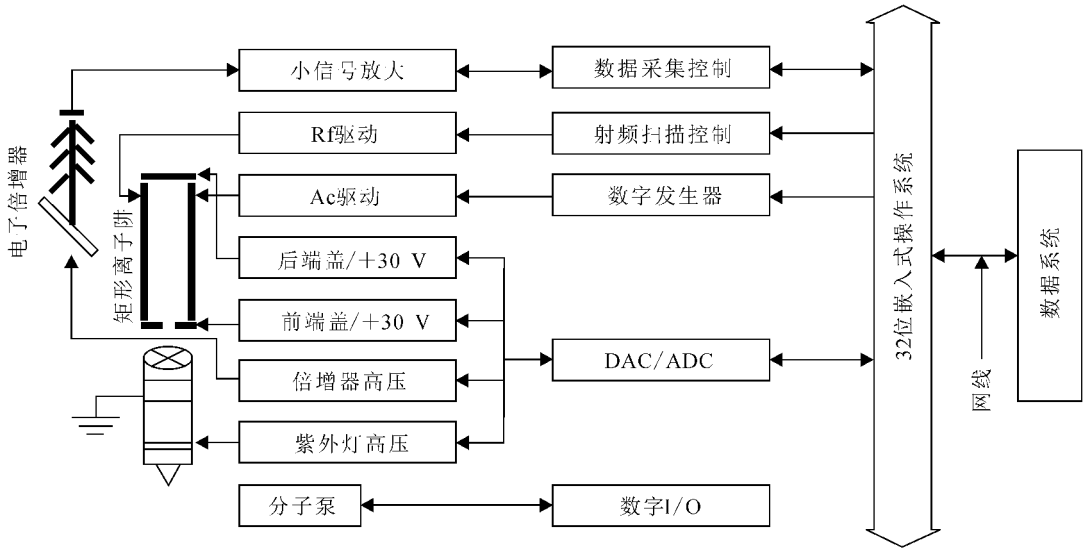


图 2 部件和控制图

Fig. 2 Schematics of components and control

### 1.2 矩形离子阱

矩形离子阱(RIT)是一种线性离子阱,拥有比传统 3D 离子阱更大的存储空间和更高的存储效率<sup>[6]</sup>。它结构简单,由 3 对平板电极构成,分别为 X 电极对、Y 电极对和 Z 电极对,示于图 3。X 电极对上分别施加一相位相差 180°的共振频率信号,用以辅助离子的共振逐出;Y 电极对上施加一高压射频信号,用于对离子的捕获和质量分析;Z 电极对上分别施加直流信号,用于对离子在轴向的捕获。

矩形离子阱作为一种四极质量分析器,利用

其内部所形成的四极场来实现对离子的质量分析过程。只有满足离子阱 Mathieu<sup>[7]</sup> 方程稳定解的离子才能够稳定的存在于四极场中,改变离子的稳定条件,则稳定的离子变得不稳定,根据这一理论就可以实现对离子的质量分析过程。

### 1.3 样品准备

挥发性有机污染物的监测一直是环境科学分析和评估中的重要领域之一。挥发性有机化合物主要包括芳香烃、卤化烃、氧烃、脂肪烃、氮烃等,多达 900 多种,其中部分已被列为致癌物,如氯乙烯、苯、多环芳烃等。质谱法是检测这些

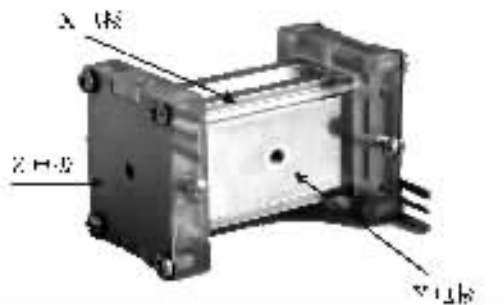


图 3 矩形离子阱外形图

Fig. 3 Schematics of RIT

物质最有效的方法,目前美国环境保护署(EPA)建立了多个监测多种挥发性有机物的标准方法,采用的分析方法均为质谱法,如 method 8260b、8270c、TO-15、TO-17 等。在我国,2002 年底编制的《水和废水监测分析方法》(第四版)以及《空气和废气监测分析方法》(第四版)中,将使用质谱分析有机污染物样品方法列为“C”类方法。

而这些挥发性有机污染物,大部分都可以被紫外光电离,包括:芳香类、酮类和醛类、氨和胺类、卤代烃类、不饱和烃类、醇类以及一些不含碳的无机气体。本工作根据所选紫外灯的电离能,选取了几种挥发性较好的样品进行检测,如苯、甲苯、四氯化碳、丙酮、乙醇和二氯甲烷等。

样品均从实验室直接提取,纯度均为分析纯。对于单一样品的检测,每次将一种样品用移液器转移到经过超声波清洗并烘干的玻璃样品球中,然后用一个泄漏阀(Helix, Model: 203 Variable Leak Valve)来调节样品蒸气大小,通过样品蒸气的挥发实现气体的进样。对于混合样品的检测,则是按照体积 1:1 的方式首先进行混合,然后用移液器转移到玻璃样品球中。

## 2 实验结果

丙酮作为一种有机溶剂,在实验室被广泛使用,但其毒性却不可小视,丙酮的毒性主要表现在对中枢神经系统的抑制和麻醉作用,高浓度接触时,个别人可能出现肝、肾和胰腺的损害。其电离电位为 9.69 eV<sup>[8]</sup>,低于紫外灯的电离电位 10.6 eV,可以被电离。

检测丙酮的质谱条件:射频频率 745 kHz, LMCO(Low mass cut off)10 u,离子化时间 10 ms,扫描速度 3 000 u · s<sup>-1</sup>,AC 频率 262 kHz,

幅度 0.2~0.6 V,共振激发点  $q$  值 0.81,叠加 10 次。

由图 4 可以看出,在紫外光电离的作用下,其质谱峰为分子离子峰,没有碎片,因此可以直接通过相对分子质量进行判断。

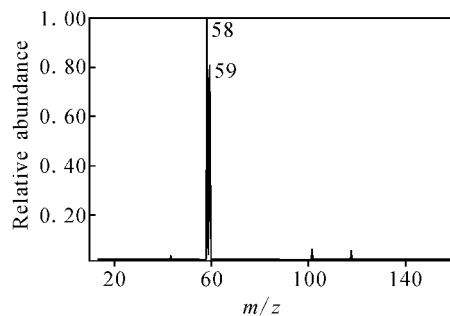


图 4 丙酮的紫外光电离质谱图

Fig. 4 MS data for acetone with photoionization

四氯化碳是一种常用的有机溶剂,其电离电位为 11.47 eV<sup>[8]</sup>,高于 10.6 eV,理论上是不能被紫外光电离的,但是,实验中却检测到了四氯化碳的质谱峰,示于图 5。

检测四氯化碳的质谱条件:射频频率 745 kHz, LMCO 24 u,离子化时间 10 ms,扫描速度 3 600 u · s<sup>-1</sup>,AC 频率 262 kHz,幅度 0.5 V,共振激发点  $q$  值 0.81,叠加 10 次。

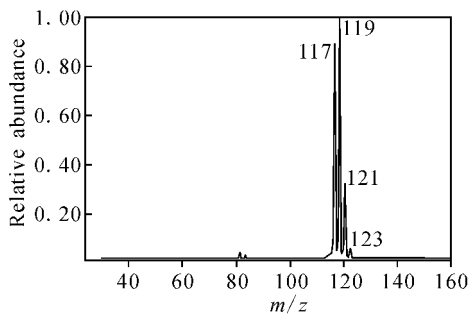


图 5 四氯化碳的质谱图

Fig. 5 MS data for carbon tetrachloride

这是在紫外光电离过程中,伴随着发生了电子轰击电离造成的。这种伴生的电子轰击电离发生的机率要明显小于紫外光电离。将苯、甲苯与四氯化碳 3 种样品混合后,再用紫外光电离,就可以明显看到紫外光电离伴生电子轰击电离的现象,混合物的质谱检测图示于图 6。苯电离电位 9.24 eV,甲苯电离电位 8.82 eV<sup>[8]</sup>,均低

于 10.6 eV 的紫外光电离电位,能够被紫外光电离。

检测苯、甲苯、四氯化碳混合物的质谱条件:射频频率 745 kHz,LMCO 40 u,离子化时间 15 ms,扫描速度  $2\ 450\ \text{u} \cdot \text{s}^{-1}$ ,AC 频率 262 kHz,幅度 0.3~0.6V,共振激发点  $q$  值 0.81,叠加 4 次。

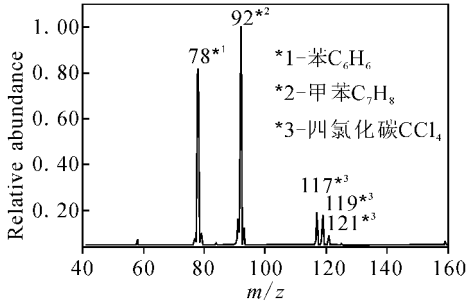


图 6 苯、甲苯、四氯化碳混合物的质谱检测图

Fig. 6 MS data for mixture of benzene, toluene, carbon tetrachloride

### 3 结 论

本工作设计了一台紫外光电离离子阱质谱仪的实验装置,并在此基础上用几种常见的挥发性有机气体对该装置进行了检测。经过测试证明,该装置可以完成对挥发性有机气体电离和准确的质谱检测,而且测试结果均以分子离子峰形式给出,容易识别。在实验中除了观察到正常的紫外光电离,还观察到伴生的电子轰击电离的发生。该系统的设计可以实现对样品气体分子的富集,从而达到提高灵敏度的目的。实验装置体

积小巧,特别适合现场快速检测,经过进一步的优化与性能提升,必定可以在各种突发性应急事件中发挥重要作用,其在环境监测领域的广阔应用空间也必将促进这一技术的不断创新与发展。

### 参考文献:

- [1] KAUPPILA T. Atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry[D]. Helsinki: University of Helsinki, 2004.
- [2] 侯可勇,董 璨,张娜珍,等. 一种新型光电离/微型正交加速飞行时间质谱仪的设计和性能测试[J]. 分析化学, 2006, 34(12):1 807-1 812.
- [3] 侯可勇,董 璨,王俊德,等. 飞行时间质谱仪新技术的进展及应用[J]. 化学进展, 2007, 19(2/3): 385-392.
- [4] 侯可勇,陈新华,董 璨,等. 快速测量挥发性有机物的膜进样-飞行时间质谱仪的设计和和应用[J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(7):1 240-1 245.
- [5] 黄泽建,白 岗,江 游,等. 气相色谱矩形离子阱质谱联用仪的设计与性能[J]. 分析化学, 2008, 36(3):413-418.
- [6] OUYANG Z, WU G X, SONG Y S, et al. Rectilinear ion trap: concepts, calculations, and analytical performance of a new mass analyzer[J]. Analytical Chemistry, 2004, 76(16):4 595-4 605.
- [7] MARCH R E, HUGHES R J. Quadrupole storage mass spectrometry[M]. New York: Wiley Interscience, 1989: 54.
- [8] 马如森,王 谦,景士廉. 真空紫外光离子化检测器可检测的化合物[J]. 中国环境监测, 2000, 16(5):16-30.