

现场便携质谱技术研究进展

韩文念¹, 徐国宾², 高艳艳¹, 黄超¹, 赵学珏¹, 清江², 汪曦¹, 杨芃原^{2,3}

(1. 天津大学精密仪器及光电子工程学院, 天津 300072; 2. 复旦大学化学系, 上海 200433;
3. 复旦大学生物医学研究院, 上海 200032)

摘要: 便携化是质谱仪发展的重要方向之一, 近年来, 在各种质量分析器的小型化尝试, 适用于户外分析的直接进样系统和大气压离子源的研究, 以及紧凑式真空系统和检测器的制造工艺等方面都取得了不少成绩。在对这些质谱技术的研究进展加以综述的同时, 对现场便携式质谱仪在实时检测中的应用及其发展前景进行了总结。

关键词: 质谱; 现场便携; 小型

中图分类号: O657.63 文献标识码: A 文章编号: 1004-2997(2007)04-242-11

Progress in Field-Portable and Miniature Mass Spectrometry

HAN Wen-nian¹, XU Guo-bin², GAO Yan-yan¹, HUANG Chao¹, ZHAO Xue-hong¹,
QING Jiang², WANG Yan¹, YANG Peng-yuan^{2,3}

(1. College of Precision Instrument and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
2. Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China;
3. Institute of Bio-medical Science, Fudan University, Shanghai 200032, China)

Abstract: The progress in field-portable and miniature mass spectrometry (MS) are reviewed, including the miniaturization efforts of various mass analyzers, the advancements of direct sample introduction and atmospheric-pressure ion source on in-situ fast analysis application, and the fabrication technique achievements of small vacuum system and ion detection. Furthermore, a general description on its applications in analytical fields is summarized, especially in the field analysis. In view of the shortages at present, the development direction is prospected.

Key words: mass spectrometry (MS); field-portable; miniature

国际公认的许多质量分析标准都必须要有质谱测量数据, 质谱仪已成为许多行业的必备仪器, 在生命科学、环境资源、新型材料、质量监测、食品安全、公共安全以及航天和军事技术等诸多

热点领域, 发挥着越来越重要的作用。质谱技术主要有两个发展方向: ①高通量、高灵敏度和精确化, 面向实验室精密检测; ②小型化和自动化, 针对通用实时分析。面对各种复杂的分析环境,

特别是要求在现场快速检测的情况下,对小型便携式质谱仪的需求也越来越迫切。相对已经较为成熟的大型质谱仪而言,小型质谱仪的发展要晚得多。尽管各种类型质谱的微型仪器在实验室都能见到^[1],但在开发与传统质谱竞争的微型、价廉、功能齐全的小型质谱方面还需要做大量的工作。

传统大型质谱仪在追求高性能的同时也严重限制了其使用。因其体积较大,对工作环境要求比较苛刻,使得质谱分析工作大都需要在实验室进行,而无法做到现场分析;它要由专业人员操作,对样品的处理、分析程序较复杂,所需的时间一般也比较长,不能够实时检测;它价格相当昂贵,每台需要几十万甚至上百万美元,不适宜普及。而小型质谱仪虽然质量范围和分辨率等方面不如大型质谱仪,但其定性定量能力已经能够满足很多检测需要。

国际上已经出现了很多车载式移动小型质谱仪和气质联用仪产品,如 Bruker 公司的 CBMS 离子阱质谱仪和 MM2 四极杆质谱仪、Kore 公司的 MS-200 飞行时间质谱仪、Constellation Technology 公司的 CT-1128 四极杆气质联用仪等。还有部分产品可脱离车载服务舱一段时间,成为单兵便携式仪器装备,如 Inficon 公司的 HAPSITE 气质联用仪、European Spectrometry Systems 公司的 ecoSys-P 四极杆质谱仪等。其中 Inficon 公司生产的 HAPSITE 气质联用仪是比较成功的一款商业产品,它能够快速可靠地现场分析空气、水和土壤中有毒工业物质、挥发性有机物及化学武器等危险不明物。包括美国国防部在内的多国安全部门将其应用于应急响应,有害废物现场调查,环境污染确定,室内空气质量检测,工业过程安全监控,挥发毒性有机物定性等诸多领域。台湾也开发出了一种以车载质谱分析仪为核心的新型核生化侦察车(NBC)“云豹”,能在半小时内确定禽流感等威胁,从而为及时预警提供宝贵时间。

国内也对便携质谱仪的研究给予了高度的重视。“十一五”期间,国家自然科学基金等项目将加强和注重仪器的研制工作,以便携、现场、无损检测仪器的研制作为分析化学学科的优先资助方向之一,并将面向国家安全、人类健康、突发事件的分析方法与技术作为重点项目。在科技部“十一五”国家科技支撑计划“科学仪器设备研

制与开发”重大项目课题公开招标中,北京市东西分析仪器有限公司以小型台式及车载应急检测气相色谱-四极杆质谱联用仪产业化示范项目成功中标。上海市为了迎接 2010 年世博会的召开,也提出了保障重大活动安全的“世博号”检测车项目,着重于便携质谱仪等现场分析仪器的开发。中低端质谱仪市场正面临着从大型质谱仪向小型质谱仪转换的过渡时期,这将是我国质谱产业发展的重要契机。

1 便携质谱仪的研究进展

如何让质谱仪便于携带、使用方便、价格适于普及,使其应用于现场实时检测是近年从事质谱学研究的科研人员们一直关注的前沿课题。对小型质谱仪来说,其质量分析器必须有三个特点:体积小、重量轻、功耗少。同时质谱仪的小型化并不局限于质量分析器。在 2000 年 1 月举行的以“现场便携式小型质谱”为主题的 Sanibel 国际质谱会议上,大多数与会专家认为,质谱小型化的难点在于减小真空系统、进样系统、电源等的尺寸,研制出真正小型化的质谱仪或气质联用仪,而不是单纯使质量分析器小型化^[2]。

1.1 质量分析器

质量分析器的小型化是质谱便携化中需要首先解决的问题。研究人员对各种质量分析器都进行了小型化尝试^[3],其中大多数的国外学者都选择了离子阱作为便携式质谱仪的质量分析器,而国内受到关注的是四极杆和离子阱两种质量分析器,但哪一种质量分析器更适合于便携质谱,目前尚无定论。

1.1.1 小型化扇形分析器 在目前出现的小型化质量分析器中,扇形磁式分析器所占的比重不大,因为如果减小磁体体积和重量将极大地影响磁场的强度,从而大大削弱其分析性能。随着新材料和新技术的不断出现,这种局面有望在不久的将来得以改观^[4]。

Sinha 等^[5-6]开发了小型化的扇形质量分析器,并认为这种分析器在样品或离子源不稳定和样品难于捕捉时特别有用,同时也可以用于同位素比的测定。他们采用新型材料制成轻型磁体,开发了一种小型的非扫描 Mattauch-Herzog 式双聚焦扇形质谱仪,示意图如图 1,可应用于环境监测中对微孔气相色谱进样流进行快速分析。最初研制成功的焦平面为 5 英寸(12.7 cm)和 2

英寸(5.1 cm)的两台分析器质量范围分别是 m/z 25~500 和 m/z 40~240。而后开发了具有 1 英寸(2.54 cm)焦平面的小型质谱仪^[7],采

用热电离离子源和 CCD 制成的 1 000 像素阵列检测器,质量范围是 m/z 2~250。

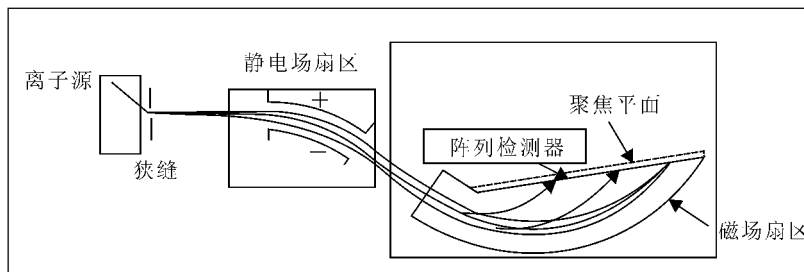


图 1 Mattauch-Herzog 式聚焦平面扇形质谱仪示意图

Fig. 1 Schematic of Mattauch-Herzog mass spectrometer

Kogan 和 Pavlov 等为小型 Nier-Johnson 式双聚焦质谱提供了非磁场扫描的质量分析方法^[8]。将两个电子倍增管检测器置于磁场扇区出口的不同位置以形成两个不同半径的扇区,适当地选择检测器的位置,得到最大化的质量范围,使分析器可在两种模式下工作,对应“中”、“高”两种质量范围。中质量范围为 m/z 7~44, 高质量范围为 m/z 39~255,重 20 kg。

1.1.2 小型化四极杆分析器 四极杆分析器是最常见的小型质量分析器。它定量能力好,对工作真空度的要求较低,预真空时间短,能够在较高气压(10^{-1} Pa 级)下工作。但其定性能力不足,需与气相色谱联用以增强总体分析能力。

利物浦大学 Syms 等制作了极杆直径为 0.5 mm 的微型四极杆质谱仪^[9],其质量范围上限为 m/z 100,在 m/z 40(Ar^+) 10% 峰高处峰宽为 m/z 2.7。极杆安装在绝缘硅材料的 V 形槽基底上,使用额外的夹具保证装配的精度,但是射频高压会使极杆发热导致焊接处软化。后来 Gear 利用微电子机械系统(MicroElectroMechanical System, MEMS)技术对其进行了改进,将精密加工的金属圆柱电极以平版印制技术和深度蚀刻技术固定在绝缘体硅片中,最后连同离子源、检测器共同装在一真空法兰上,成为一块芯片质谱^[10]。Inficon 公司的 HAPSITE 便携式 GC/MS 就采用了类似的技术,由 Holkeboer 等研制的小型四极杆分析器^[11],可用于残余气体分析。极杆半径为 0.013 英寸(0.330 mm),在 m/z 28, 10% 峰高处峰宽为 m/z 0.9,工作气压高达 1 Pa。虽然在气压高于 $2 \times 10^{-1} \sim 3 \times 10^{-1}$

Pa 时,灵敏度有 50% 的损失,但对 Ar^+ 离子的响应在 10^{-3} Pa 到 10^{-1} Pa 间成线性。四极杆分析器尺寸的减小使其传输率和分辨率受到限制,需要更有效的离子源和更高频率的射频电场。

有几组研究人员分别对阵列式四极杆分析器进行了研究。在保留单四极杆分析器较高气压和较低射频电压等优点的同时,采用阵列式弥补了其在小型化时的灵敏度损失。如美国 Ferran 公司利用玻璃与金属封接新工艺,制成了一种可用于残余气体分析的四极微阵列质谱仪^[12],示于图 2。其分析器由 16 根同样的极杆(ϕ 1 mm \times 10 mm)并行排列,形成有 9 个四极分析器的阵列。该小型化四极杆分析器(包括离子源和检测器)质量不超过 25 g,质量上限超过 m/z 300。小型阵列式四极杆质谱仪价格低、体积小、易于安装和更换,可在线测量大气气体,也可在线测量高浓度挥发性有机气体。Orient 和 Chutjian 等用直径 2 mm,长 25 mm 的不锈钢极杆设计了一种基于 LIGA(德文 lithographie, galvanofornung und abformung)三维微机械加工技术的 4×4 小型四极杆阵列分析器^[13]。离子源采用小型 Nier 式设计,检测器为通道型电子倍增器,总重量约 1 100 g,可在太空站上使用。我国航天医学工程研究所丁军平等结合国内的陶瓷材料和超高精度机加工工艺水平研制了一种小型镶嵌式十六极阵列分析器^[14]。分析器的体积和重量分别为 15.4 cm^3 和 50.3 g,质量范围上限为 m/z 50,具有单位质量分辨力,可用于航天任务。相对四极杆分析器,阵列式分析器在减小尺寸的同时保持了灵敏度,更有效地

利用了供给电极的电源功率,但结构更加复杂,增加了其在加工、安装以及电连接等方面的困难。

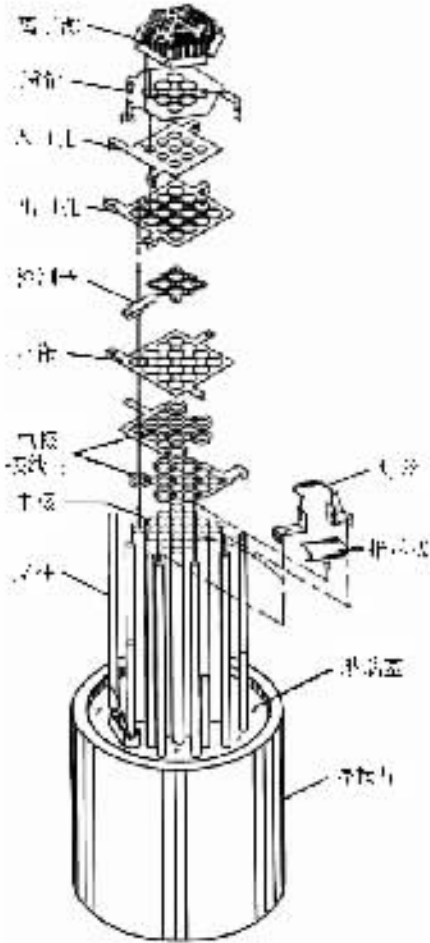


图 2 Ferran 设计的小型四极杆阵列分析器组成图

Fig. 2 Composition of the miniature quadrupole array analyzer designed by Ferran

1.1.3 小型化离子阱分析器 离子阱分析器虽然在分辨率和质量精确性上不如傅立叶变换离子回旋共振分析器(Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR)和飞行时间分析器(Time of Flight, TOF),但其小型化仍有一些优点:高灵敏度,这在环境监测和过程痕量监测中非常重要;可以做串级质谱分析,解析分子结构。其缺点在于操作流程复杂,而且需要射频电场,当极杆尺寸减小时,为保证其分辨率需要更高的驱动电压和频率,这可能导致极间放电。

普度大学 R Graham Cooks 教授领导的研究组在离子阱的微型化方面的工作比较突出。他们最初开发出来 0.5 cm 和 0.25 cm 内径的小

型离子阱分析器扩展了质荷比检测范围,成功得到了 m/z 大于 7 万的离子信号,但分辨力较低。随后,他们又研制出性能更好的小型圆柱形离子阱^[15](Cylindrical Quadrupole Ion Trap, CIT)和矩形线性离子阱^[16](Rectilinear Ion Trap, RIT),圆柱形比双曲线易于加工,因此更加方便使用 MEMS 技术小型化。他们研制的 CIT 环电极半径 r_0 为 2.5 mm,在 m/z 146 处,分辨力为 100(FWHM),质量范围上限优于 m/z 219。矩形线性离子阱比圆柱形离子阱更容易加工,且可在保持截面积不变的情况下通过增加长度来增加其束缚容积,其信噪比与圆柱形离子阱相比提高了 40 倍。这种小型离子阱分析器尺寸比常规的小了一个数量级,体积和重量都显著地减小;在保证信号强度的同时简化了操作,进一步降低了功耗和成本。最近他们又研制出一种基于矩形离子阱的多通道微型质谱仪^[17],在一真空腔内有 4 组平行的离子源-质量分析器-检测器通道组成阱阵列,可同时多组样品进行高通量分析,获得不同样品的谱图。

Griffin 公司利用光固化快速成型(Stereo Lithography Apparatus, SLA)技术将矩形离子阱精密蚀刻于聚合体上^[18],制成了手持式的小型质谱仪^[19],其质量范围覆盖大量的挥发有机物,可在较高气压下使用,并减小电源需求。整机质谱仪重 10 kg,功率消耗小于 70 W,质量范围超过 m/z 500,达到单位分辨力。对离子阱分析器而言,这些小型化研究已经非常成功,但定量性能差的劣势影响了其应用。

Ramsey 和 Written 等也对微型芯片式离子阱质量分析器进行了探索^[20-21]。他们利用微机电加工技术制作出了半径为 20 μm 微型圆柱形离子阱的阵列^[22],制造出可在 10^{-2} Pa 下工作的“芯片阵列质谱仪”。

1.1.4 小型化飞行时间分析器 小型化飞行时间分析器也在研制之列^[23-30]。与其他质量分析器相比,飞行时间质量分析器具有结构简单、灵敏度高和质量范围宽等优点,但是与四极分析器及离子阱分析器比较起来,飞行时间分析器需要更低的工作气压,因此需要更高性能的真真空泵。飞行时间质谱的分辨力与尺寸成正比,体积小将影响高分辨能力的发挥,这成为制约飞行时间分析器小型化的重要因素。

Johns Hopkins 大学应用物理实验室在飞

行时间分析器的小型化及现场便携应用方面取得了较多成果。Cotter 和 Cornish 等已经设计出了一种被称为 Tiny TOF 的质量分析器^[24],改进型为共轴反射式 TOF,长 10 cm,采用 MALDI 离子源,质量范围上限超过 m/z 10 000,测量灵敏度在 10^{-9} 水平。该小组还研制了一种长 2.0 英寸(约 5 cm)的端盖反射式质谱^[25],具有更好的高阶动能聚焦性能,分辨力在 3 000(FWHM)左右。TOF 分析过程需时最短,在小型化的同时也能保持高通量,但其分辨能力与尺寸有关,不利于小型化,另外 TOF 所需的脉冲离子源便携化也有较大的困难。

Brinckerhoff 和 Cornish 等将激光离子化技术与小型 TOF 分析器相结合,开发出可应用于对行星表面进行元素和有机物分析的微聚焦激光质谱仪^[26]。它采用曲线场反射式 TOF 分析器,质量范围上限可达 m/z 1 000,质量分辨力近 1 000(FWHM),这种用于火星卫星表面探测的质谱仪工作环境已具备足够的真空度,所以不需要真空系统,工作功率仅 10 W。Cornish 和 Ecelberger 等研制了一种可检测高质量化合物的手提箱式飞行时间质谱仪^[27],它采用非线性反射式飞行时间分析器,反射器由柔性电路板材料制成,绕心轴卷起后装入有机玻璃圆筒内;检测器采用改进的针尖形阳极微通道板检测器,减小了共轴检测器的伴随噪声。他们随后又开发了可用于紧急时刻危险物质检测的小型阵列式飞行时间质谱仪^[28],这种阵列式 TOF 分析器由两个或四个线性 TOF 分析器构成,采用延迟脉冲引出(Delayed Extraction)技术,提高了对同一样品的并行检测能力分析的可靠性。

White 等研制了一种可用于环境现场检测的便携汇聚式环形飞行时间分析器^[29](Converging Annular TOF, CAT),构造图示于图 3。质量范围上限约为 m/z 100,在 m/z 91 处分辨力为 270(FWHM),可有效提高样品的通量并减少对污染水平监测的费用。

Syage 等则趋向于发展个人便携式快速 GC-TOF-MS 联用仪^[30],以适应野外现场实时检测的需求,并兼顾高分辨和串级能力,这些飞行时间分析器的尺寸在传统基础上减小了 5~10 倍,性能可以满足一些分析场合的需要,结构较为简单;但由于小型化对小尺寸飞行管的追求与理论上高性能需要长飞行管是相矛盾的,使得

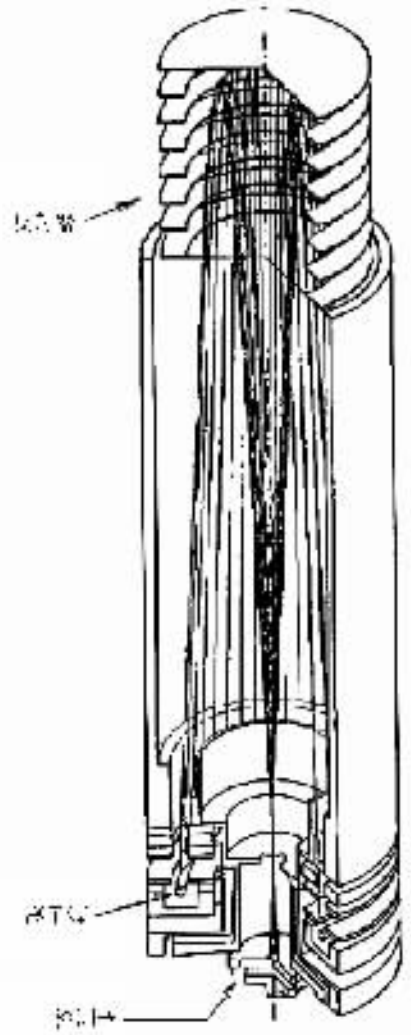


图 3 CAT 分析器构造图

Fig. 3 CAT analyzer configuration

其进一步微型化的潜力不大。

1.1.5 小型化傅立叶变换分析器 Dietrich 深入研究了傅立叶变换离子回旋共振质量分析器的小型化^[31],他认为这种质量分析器的优点是在小型化的同时保持了灵敏度和分辨力,但缺点是必须在约 10^{-6} Pa 压力下工作。FTMS 样机采用磁场强度为 0.44 T 的永磁体,最大质量范围约为 m/z 300~500,在采样气压为 10^{-5} Pa 时可获得 500~1 000(FWHM)的质量分辨率。类似的研究中,Miller 等则采用磁场强度为 0.5 T 的永磁体获得了 m/z 15~300 的质量范围^[32]。由于傅立叶变换分析器需要稳定强磁场的同时还需要射频电场,且功耗较大,使得它比其他分析器更难小型化。

Siemens 公司 2001 年推出了商品化的 Quantra 移动式 FT-ICR 在线分析仪。Quantra 专为过程分析和离子/分子反应研究而研制,采用 1 T 的稀土永磁体,有效地减小了仪器的体积和重量,便于车载和现场测量,售价约为 6 万欧元。富有特色的离子吸气泵真空系统为分析仪提供 10^{-8} Pa 的工作气压,无活动部件,维护方便。分析器质量范围为 m/z 12~1 000,分辨力高达 20 000(FWHM),完成一张高分辨率全谱图需 20 s。其缺点在于功耗巨大,环境温度工作时功耗为 300 W,使用加热器时功耗约为 700 W。基于其独特的高质量分辨力,Quantra 可以准确地识别质量数非常接近的物质,鉴定未知物质能力出色。

1.1.6 其他小型质量分析器 除了以上五种主要的质量分析器外,较少见的单极杆(mono-pole)分析器也出现了小型化样型。Makas 等^[33]开发的单极杆质谱仪分析器半径为 2 mm,质量范围为 m/z 12~200,单位质量分辨力,整台质谱仪(包括真空系统)约重 20 kg。这种小型分析器结构简单,性能一般,但在某些专用检测项目上具有一定优势,如空间站和飞船等密闭环境气体分析,国内徐波等有类似研究^[34]。

Makarov 发展了一种基于静电场的新型轨道阱傅立叶变换质量分析器——Orbitrap^[35]。该分析器由一个纺锤状中央电极和一个与之共轴的桶状外部电极组成,其截面图示于图 4,电势分布可用四极场加对数场表示。与 FT-ICR-MS 相同,离子可用镜像电流(image current)检测,然后用快速傅立叶变换(Fast Fourier Transform, FFT)得到质谱图。Orbitrap 质量分析器十分小巧,最大直径小于 7 cm,分辨能力与尺寸无关,所以在小型化仪器上仍然可以保持 10 万(FWHM)的分辨力,非常适合于作为便携质谱的分析器,缺点在于需要较高的真空度。

1.2 进样系统

小型质谱仪用于现场快速检测时,要求进样系统无需样品预处理且具有高重复性,这就需要发展可对质谱仪或其前级 GC 方便连接的直接进样技术。

对直接进样质谱最常见的进样方式是毛细管限流器进样和膜进样^[36]。近年来,随着质谱在环境分析中的普及,膜进样(Membrane Introduction, MI)技术以其快速和高灵敏度优势逐

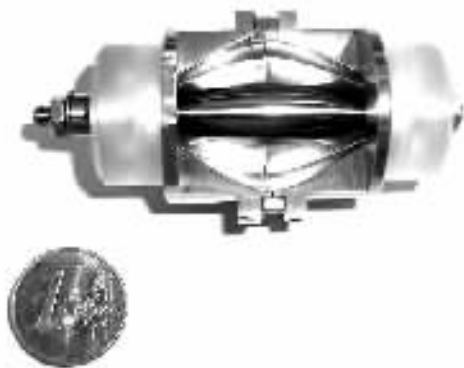


图 4 Orbitrap 实物截面图

Fig. 4 Cross-section of the Orbitrap

渐得到重视,涌现出多种新材料膜和 MI 应用技术^[37]。传统膜进样系统,多采用硅聚合物制作半透膜,这种半透膜能够让某些小分子有机物通过膜壁进入真空系统,而样品中大量的基体和溶剂则不能透过,特别适宜于对低含量待测物的连续在线监测。现在的膜进样用膜已不局限于各种聚合物半透膜和选择性膜,还发展出液体膜、亲和膜、沸石膜、导轨膜等不同用途的非聚合膜。Janfelt 等研制了一种小型膜进样质谱仪^[38],利用进样膜的暴露区域可变的特点,实验了三种微孔膜:纤维膜、聚醚砜膜和聚丙烯膜。他们发现亲水性的纤维膜和聚醚砜膜的选择性不同于常规无孔聚二甲基硅氧烷膜,可使疏水性有机溶液中的亲水性成分优先通过,它与可使水溶液中疏水性有机成分通过的常规硅树脂膜结合,可大大改善水中挥发性有机物的检测限。Thompson 等使用一种同轴加热膜进样接口^[39],接口示意图示于图 5。在中空的聚二甲基硅氧烷膜毛细管中同轴埋入一段镍铬丝,根据被分析物的浓度梯度建立热梯度分析,可对空气和水中的挥发性和半挥发性有机污染物进行快速灵敏检测。VanHassel 和 Bier 研制了一种毛细管膜探针进样技术^[40],可直接与电喷雾源相连。与普通膜进样的液/膜/气分界面不同,该聚二甲基硅氧烷材料毛细管采用液/膜/液分界面,可分析水中的挥发性和半挥发性有机物。这些研究成果在很大程度上扩展了膜进样技术的应用领域,提高了质谱仪直接进样的效率。

在便携式小型 GC/MS 联用仪的进样系统中,常用的进样方式有:蒸馏进样、顶空进样和萃

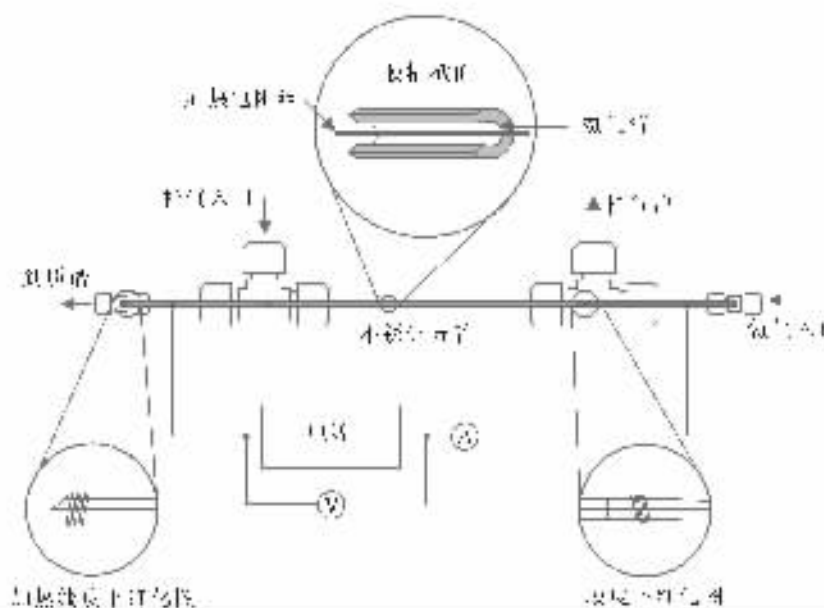


图 5 加热式 MIMS 接口内部示意图

Fig. 5 Internally heated MIMS interface

取进样,其中顶空进样技术在现场检测中具有不可比拟的优势^[41]。顶空采样专一性收集样品中易挥发的成分,可以直接得到样品所释放出的气体,与液-液萃取和固相萃取方法相比,既可以避免在除去溶剂时引起挥发性物质的损失,又降低了共提取物所引起的噪音,这使得顶空分析方法相对于溶剂提取方法对样品中微量的有机挥发性物质分析具有更高的灵敏度和更快的分析速度。顶空分析方法随着气相色谱分析方法的发展也在不断更新和发展,尤其是近十年来对环境、食品及药品中挥发性有害物质的关注,使得顶空分析这一传统的分析方法再度成为分析化学工作者关注的热点。现代顶空分析法已经形成了一个相对较为完善的分析体系,主要可分为三类:①静态顶空分析(Static HeadSpace analysis, SHS);②动态顶空分析(Dynamic HeadSpace analysis, DHS)或者叫吹扫捕集;③顶空-固相微萃取(HeadSpace Solid-Phase MicroExtraction, HS-SPME)。最近较令人关注的顶空-固相微萃取是一种典型的被动采样技术,它的优点是使萃取、浓缩、分离和进样一次完成,减少了分析时间,且可以自动完成,由于固相微萃取装置灵巧易拿、携带方便、操作简单、样品需用量少,使样品的预处理过程大为简化,非常适合于现场采样。

1.3 离子源

质谱仪应用于现场检测需要匹配合适的电离源,应符合结构简单、不需要复杂的样品制备、不消耗有机溶剂、功耗较小等要求。除了改进和微型化目前较常用的 EI 源和用于元素分析的激光烧蚀源外,下面两种新型电离技术也有望在小型质谱仪中一显身手。

Takats 和 Cooks 等报道了一种由电喷雾电离源改进的新型离子化技术——解吸电喷雾电离^[42](Desorption ElectroSpray Ionization, DESI)。该技术利用气体辅助由电喷雾源离子化产生的带电小液滴和分子离子撞击样品表面,使表面的待测物因带电离子的撞击而实现解吸电离。由 DESI 电离获得的质谱图与常规电喷雾质谱图十分相似,可以得到单个或多个电荷的分子离子。DESI 最大的优点是可在自然环境条件下检测样品,应用领域和 MALDI 相同,但不需要对样品表面前处理,因此可应用于普通表面检测,包括自然生物表面甚至活体表面。作为大气压电离技术,DESI 是高通量分析的极佳选择,其对样品本质上的损害极小,样品消耗被限制在大多数情况下可忽略不计的亚纳克级别。

Cody 等公开了一种可在户外环境下对物质进行快速、非接触分析的新型电离技术-直接实时分析^[43](Direct Analysis in Real Time,

DART)。DART 离子化源(剖面图如图 6 所示)的工作流程为:从进气口通入的氮气或氦气在放电室经过几千伏的电晕放电,在气流中产生离子、电子及激发态的等离子体(亚稳态的氩原子或氮分子),通过一个带偏置电压的孔电极去离子化后被加热,这种热的带激发态等离子体的气

流从环电极或栅网电极出来被直接推斥到被分析物表面,使样品分子发生气化和离子化并进入质量分析器。DART 技术可对固体样品表面、溶液和气体中的化学成分进行直接检测,无需样品前处理,在实时分析获取信息的同时最大化保持了被测样品的完整性。

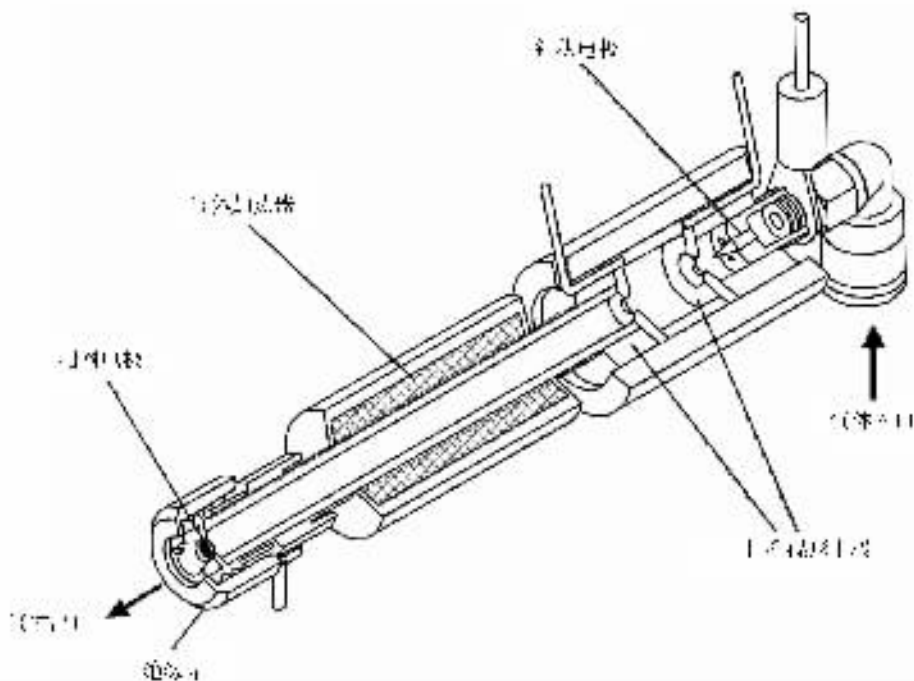


图 6 DART 源剖面图

Fig. 6 Profile of the DART source

1.4 其他组成系统

随着微机加工和微电子加工技术的发展及各种新材料的不断涌现,质谱仪其他组成系统,如电源、离子光学系统、真空系统、检测器等,也在不断朝着小型化、高性能进步。

小型、低功率、超高速电机的出现为真空泵的小型化提供了有力的支撑,高性能小型泵层出不穷。例如,Creare 公司的小型涡流分子泵/牵引分子泵复合泵,只有 2 号电池大小,重 130 g,在前级气压高达 10^3 Pa 时,可获得 10^{-6} Pa 最终气压的真空度。此外,非蒸散型吸气剂(Non-Evaporable Getters, NEG)制作的电热式吸气泵可有效维持真空腔内的压强,为质谱仪野外检测的真空系统提供了另一种选择。如 Inficon 公司的 HAPSITE 便携式 GC/MS 联用仪就采用了这种吸气泵。

离子检测器在小型化的同时,性能更加稳

定,可在较低真空度下使用,进而降低了对真空系统的要求。Burle 公司的 $2\ \mu\text{m}$ 孔径微通道板检测器(超三代)可在 1 Pa 气压下工作,在 $3\sim 200$ mm 尺寸范围内加工成任何形状;Detector Technology 公司的新型通道电子倍增器检测器将工作气压从 10^{-4} Pa 提高到了 1 Pa,为用户真空系统的选择提供了更大的弹性。新一代离子检测器与现有技术相比具有两项明显的优点:①螺旋形结构减少了离子的反馈,具有更好的稳定性;②更小的微通道结构增加了活性表面面积,提高了转换效率。另一方面,Darling 等使用深度蚀刻沟电容技术与微加工技术制作了微型法拉第杯阵列检测器^[44],可代替 CCD 器件作为位置灵敏离子检测器使用在磁扇区质谱上。

2 便携质谱仪的应用及发展前景

便携质谱仪可满足不同现场、状态(无交流

电源、道路状态差,车辆无法进入、恶劣气象条件等)情况下进行实时分析的需要,快速、准确的提供检测结果,为决策提供宝贵的信息。目前便携式质谱的使用方向有:

(1)不明危险物快速定性:当面对环境安全或公共安全的突发事件时,需要对危险物质现场进行定性,并提供决策意见,便携质谱是一种十分有效的分析工具。目前我国已在特警、消防和疾病控制系统中采用了以 HAPSITE 为代表的一系列便携式 GC/MS,以应对公共场所不明气体、恐怖主义分子施放的炸药和毒气、化工产品的泄漏爆炸、水体的不明污染等威胁。

(2)野外实时分析:由于具有可在户外连续工作的优势,在大气和水源污染环境监测、海关上船检测以及战场上生物武器和化学武器的监测与防护方面,便携质谱也扮演着极其重要的角色。

(3)密闭环境监测:在航空、航天和车船系统中,体积小、重量轻、具有高抗震性能的便携质谱仪毫无疑问将会一显身手,如监测舱内制冷剂的泄漏、燃料的污染以及汽车装潢污染问题等。

(4)工业多点轮测:在工业过程控制中,可用一台便携质谱对不同生产线上产品质量进行实时评估,对不同生产区域的工作环境加以轮流监测,以最低成本实现过程分析的目的。

(5)其他:若与小型色谱联用,便携质谱在食品安全检测、药物检测和疾病诊治、毒品易制剂和毒品的检测(特别是现场快速检测)、消防和刑侦事发现场取证以及体育竞赛中的兴奋剂检测等等诸多领域中都将发挥不可估量的作用。

现在的便携质谱仪多以车载形式出现,或者需要在预真空后才能脱离车载模式,在质量范围、质量分辨率、质量精确性等仪器性能上都存在一些不足。由于质谱仪传统部件的技术限制,小型质谱依然有待创新发展,随着科技的进步,这些制约问题将逐步得到解决。面向检测任务,适用性强是小型质谱仪的发展方向,在某些方面性能可达到现有大型质谱仪的水平,并以其便携的特点在更广泛现场分析场合中发挥作用,是便携式质谱的发展策略。在不久的将来,便携质谱仪将不会仅限于小型化为手持式仪器,而是逐步发展成为微型质量分析传感器,甚至如同微型监控器一样,可安装于地铁、机场、港口等公共场合,提高反恐效能和事故报警能力,也可随身佩

戴,成为一种常用的设备消耗品,在人们的日常生活中触手可及。

参考文献:

- [1] 汪正范,潘甦民,廖庆玲. 芯片质谱是工业的明天还是仅是开启新市场的一把钥匙[J]. 现代仪器, 2006, 4: 77-78.
- [2] SPARKMAN O D. The 12th Sanibel conference on mass spectrometry: field-portable and miniature mass spectrometry[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2000, 11: 468-471.
- [3] BADMAN E R, COOKS R G. Miniature Mass Spectrometry[J]. J Mass Spectrom, 2000, 35: 659-671.
- [4] 陈焕文,李明,金钦汉. 质谱仪器及其发展[J]. 大学化学, 2004, 19: 9-15.
- [5] SINHA M P, LANGSTAFF D P, NARAYAN D J, et al. Resolving power enhancement of a discrete detector (array) by single event detection [J]. Int J Mass Spectrom, 1998, 176: 99-102.
- [6] NARAYAN D J, LANGSTAFF D P, SINHA M P, et al. Microchannel plate electron multiplier calibration using a discrete detector array[J]. Int J Mass Spectrom, 1998, 176: 161-166.
- [7] SINHA M P, WADSWORTH M. Miniature focal plane mass spectrometer with 1000-pixel modified-CCD detector array for direct ion measurement[J]. Rev Sci Instrum, 2005, 76(2): 025103.
- [8] KOGAN V T, PAVLOV A K, CHICHAGOV Y V, et al. Design and testing of a portable magnetic mass spectrometer [J]. Field Anal Chem Tech, 1997, 1(6): 331-342.
- [9] SYMS R R A, TATE T J, AHMAD M M, et al. Design of a microengineered electrostatic quadrupole lens[J]. IEEE Trans Electron Dev, 1998, 45 (11): 2 304-2 311.
- [10] GEEAR M, SYMS R R A, WRIGHT S, et al. Monolithic MEMS quadrupole mass spectrometers by deep silicon etching[J]. J Microelectromech S, 2005, 14(5): 1 156-1 166.
- [11] HOLKEBOER D H, KARANDY T L, CURRIER F C, et al. Miniature quadrupole residual gas analyzer for process monitoring at millTorr pressures[J]. J Vac Sci Technol A, 1998, 16(3): 1 157-1 162.
- [12] BOUMSELLEK S, FERRAN R J. Trade-offs in miniature quadrupole designs[J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2001, 12: 633-640.

- [13] ORIENTOJ, CHUTJIANA, GARKANIAN V. Miniature, high-resolution, quadrupole mass spectrometer array[J]. *Rev Sci Instrum*, 1997, 68(3): 1 393-1 397.
- [14] 丁军平, 刘学博, 袁修干, 等. 镶嵌式小型十六极阵列式质谱计分析器的研制[J]. *质谱学报*, 2004, 25(1): 1-5.
- [15] PATTERSON G E, GUYMON A J, RITER L S, et al. Miniature cylindrical ion trap mass spectrometer[J]. *Anal Chem*, 2002, 74(24): 6 145-6 153.
- [16] OUYANG Z, WU G, SONG Y, et al. Rectilinear ion trap: concepts, calculations, and analytical performance of a new mass analyzer[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(16): 4 595-4 605.
- [17] TABERT A M, GOODWIN M P, DUNCAN J S, et al. Multiplexed rectilinear ion trap mass spectrometer for high-throughput analysis[J]. *Anal Chem*, 2006, 78(14): 4 830-4 838.
- [18] YU M, FICO M, KOTHARI S, et al. Polymer-based ion trap chemical sensor[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2006, 6(6): 1 429-1 434.
- [19] GAO L, SONG Q, PATTERSON G E, et al. Handheld rectilinear ion trap mass spectrometer[J]. *Anal Chem*, 2006, 78(17): 5 994-6 002.
- [20] KORNIENKO O, REILLY P T A, WHITTEN W B, et al. Micro ion trap mass spectrometry[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 1999, 13(1): 50-53.
- [21] MOXOM J, REILLY P T A, WHITTEN W B, et al. Analysis of volatile organic compounds in air with a micro ion trap mass analyzer[J]. *Anal Chem*, 2003, 75(15): 3 739-3 743.
- [22] PAU S, PAI C S, LOW Y L, et al. Microfabricated quadrupole ion trap for mass spectrometer applications[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 96(12): 1 208.
- [23] 薛 坤, 窦德景, 金奇计, 等. 新式小型便携飞行时间质谱计系统[J]. *真空*, 1999, 4: 17-21.
- [24] COTTER R J, FANCHER C, CORNISH T J. Miniaturized time-of-flight mass spectrometer for peptide and oligonucleotide analysis[J]. *J Mass Spectrom*, 1999, 34(12): 1 368-1 372.
- [25] CORNISH T J, COTTER R J. High-order kinetic energy focusing in an end cap reflectron time-of-flight mass spectrometer [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(22): 4 615-4 618.
- [26] BRINCKERHOFF W B, CORNISH T J, MC-ENTIRE R W, et al. Miniature time-of-flight mass spectrometers for in situ composition studies[J]. *Acta Astronaut*, 2003, 52: 397-404.
- [27] ECELBERGER S A, CORNISH T J, COLLINS B F, et al. Suitcase TOF: a man-portable time-of-flight mass spectrometer[J]. *J HOPKINS Apl Tech D*, 2004, 25(1): 14-19.
- [28] CORNISH T J, ANTOINE M D, ECELBERGER S A, et al. Arrayed time-of-flight mass spectrometry for time-critical detection of hazardous agents[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(13): 3 954-3 959.
- [29] WHITE A J, BLAMIRE M G, CORLETT C A, et al. Development of a portable time-of-flight membrane inlet mass spectrometer for environmental analysis[J]. *Rev Sci Instrum*, 1998, 69(2): 565-571.
- [30] SYAGE J A, NIES B J, EVANS M D, et al. Field-portable, high-speed GC/TOFMS [J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2001, 12: 648-655.
- [31] HENRY C M. The incredible shrinking mass spectrometers[J]. *Anal Chem*, 1999, 71(7): 264A-268A.
- [32] MILLER G, KOCH M, HSU J P, et al. Miniature Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer; proceedings of the 45th ASMS conference on mass spectrometry and allied topics[C]. Palm Springs, 1997: 1 163.
- [33] MAKAS A L, TROSHKOV M L, KUDRYAVTSEV A S, et al. Miniaturized mass-selective detector with atmospheric pressure chemical ionization[J]. *J Chromatogr B*, 2004, 800(1/2): 63-67.
- [34] 徐 波, 刘学博, 杨春信, 等. 短杆单极质谱计性能研究[J]. *质谱学报*, 2005, 26(2): 101-104.
- [35] MAKAROV A. Electrostatic axially harmonic orbital trapping: a high-performance technique of mass analysis[J]. *Anal Chem*, 2000, 72(6): 1 156-1 162.
- [36] WISE M B, THOMPSON C V, MERRIWEATHER R, et al. Review of direct MS analysis of environmental samples [J]. *Field Anal Chem Tech*, 1997, 1(5): 251-276.
- [37] JOHNSON R C, COOKS R G, ALLEN T M, et al. Membrane introduction mass spectrometry: trends and applications[J]. *Mass Spectrom Rev*, 2000, 19: 1-37.
- [38] JANFELT C, FRANSEN H, LAURITSEN F

- R. Characterization of a mini membrane inlet mass spectrometer for on-site detection of contaminants in both aqueous and liquid organic samples[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2006, 20: 1 441-1 446.
- [39] THOMPSON A J, CREBA A S, FERGUSON R M, et al. A coaxially heated membrane introduction mass spectrometry interface for the rapid and sensitive on-line measurement of volatile and semi-volatile organic contaminants in air and water at parts-per-trillion levels[J]. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2006, 20: 2 000-2 008.
- [40] VANHASSEL E, BIER M E. An electrospray membrane probe for the analysis of volatile and semi-volatile organic compounds in water [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom.* 2007, 21: 413-420.
- [41] AUGUSTO F, LOPES A L E, ZINI C A. Sampling and sample preparation for analysis of aromas and fragrances[J]. *TrAC Trend Anal Chem.* 2003, 22(3): 160-169.
- [42] TAKATS Z, WISEMAN J M, GOLOGAN B, et al. Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization [J]. *Science*, 2004, 306(5 695): 471-473.
- [43] CODY R B, LARAMEE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions[J]. *Anal Chem.* 2005, 77(8): 2 297-2 302.
- [44] DARLING R B, SCHEIDEMANN A A, BHAT K N, et al. Micromachined faraday cup array using deep reactive ion etching[J]. *Sensor Actuat A-Phys.* 2002, 95(2/3): 84-93.

《质谱学报》刊期变更

《质谱学报》是经国家科委批准,北京中科科仪技术发展有限责任公司主办,中国原子能科学研究院承办的专业性学术期刊,中国科学院《核心期刊》之一。国内外公开发行。国际标准刊号:ISSN 1004-2997,国内刊号:CN 11-2979/TH,国内邮发代号:46-104。国内邮发代号:82-349;国外发行代号:Q1717。

《质谱学报》的宗旨是刊登物理、化学、生物化学、材料化学、核科学、地球科学、生命科学等基础学科中质谱法的新理论、新方法、新技术及其在各领域的应用研究成果;介绍质谱学及其相关技术在上述前沿课题研究中的最新进展;反映质谱技术广泛应用于农业、石油、地质、药物、化工、临床医学、生物工程、原子能、同位素分析、环境监测、食品质控、材料分析、公安司法、军事部门等国民经济多领域的研究成果。栏目设置有“研究报告”、“研究简报”、“综述”、“讲座”、“技术交流”、“实用信息”等。

为缩短文章的发表周期,及时报道质谱工作者的研究成果,《质谱学报》从 2008 年起由季刊变更为双月刊,欢迎大家踊跃投稿!