

文章编号 1004-924X(2013)12-3095-07

采用脉冲电晕放电离子源的离子迁移谱仪

栗大超*, 李国卿, 檀景辉, 于海霞, 徐可欣

(天津大学 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 尝试采用脉冲电晕放电作为离子迁移谱仪中的放射性离子源以简化离子迁移谱仪结构。研究了脉冲电晕放电的特性, 测量了单次脉冲电晕放电产生的正离子数, 以及正离子数与高压脉冲的关系, 正离子数与电极间距的关系以及在不同针尖曲率半径下, 正离子数随高压脉冲的变化。确定脉冲电晕放电离子源的各电极参数后, 设计了脉冲电晕放电离子源及相应的离子迁移谱仪主体结构。最后, 利用自行设计的离子迁移谱仪, 探测了空气中反应物离子 $H^+(H_2O)_n$ 的迁移谱。结果显示: 离子迁移谱的峰值对应时间为 47.5 ms, 峰值半高宽为 7.5 ms, 由此算出离子迁移谱仪的谱分辨率为 6.33。实验验证了脉冲电晕放电作为离子迁移谱仪离子源的可行性。由于脉冲电晕放电结构极易采用微机电系统 (MEMS) 技术实现, 其对应的迁移管和传统迁移管相比去除了离子门, 简化了离子迁移谱仪的结构。

关键词: 离子迁移谱仪; 离子源; 脉冲电晕放电; 微机电系统

中图分类号: TH843 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132112.3095

Ion mobility spectrometer using pulse corona discharge ion source

LI Da-chao*, LI Guo-qing, TAN Jing-hui, YU Hai-xia, XU Ke-xin

(State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instrument,
Tianjin University, Tianjin 300072, China)

* Corresponding author, E-mail: dchli@tju.edu.cn

Abstract: The pulse corona discharge was employed as the ion source of an Ion Mobility Spectrometer (IMS) to replace the radioactive ion source to simplify the structure of the IMS. The features of pulse corona discharge was researched and the Number of positive Ions (N_i) in a single pulse corona discharge were measured. Then the relationships between the N_i and the high voltage pulse, the N_i and the electrode spacing, and the variation of NIs with high voltage pulse under different tip curvature radii were tested. After determining the electrode parameters of pulse corona discharge ion source, the pulse corona discharge ion source and the corresponding main structure of IMS were designed. Finally, the mobility spectrum of reactant ion $H^+(H_2O)_n$ in the air was detected by using the IMS built in our lab. The obtained results show that the time corresponding to the peak of IMS is 47.5 ms, and the peak half-width is 7.5 ms. Therefore, the spectrum resolution of IMS for reactant ion $H^+(H_2O)_n$ detection is 6.33. The experiments demonstrate it is feasible that pulse corona discharge is used as the ion source of IMS. Because the structure of pulse corona discharge can be easily realized using Micro-

收稿日期: 2013-07-10; **修订日期:** 2013-08-05.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61176107, No. 11204210, No. 51350110233); 天津市科技支撑计划重点项目 (No. 11ZCKFSY01500); 国家公益性行业科研专项重点项目 (No. GYHY2009060371); 国家 863 高技术研究发展计划资助项目 (No. 2012AA022602)

electronic-mechanic System (MEMS) technology, and its corresponding mobility pipe removes ion gate, the structure of IMS is simplified.

Key words: ion mobility spectrometer; ion source; pulse corona discharge; Micro-electronic-mechanic System (MEMS)

1 引言

离子迁移谱技术^[1]是一种在大气压下的离子分离技术。离子迁移谱仪具有体积小、结构简单、测量速度快、功耗低等优点,可用于痕量气态化学物质检测^[2]。它突破了传统分析仪器只在实验室中使用的限制,被广泛应用于爆炸物、毒品、生化战剂的检测以及生物分析、环境监测等领域^[3-8]。

在离子迁移谱仪的研究中,首先要有一个离子源,该离子源需要具备稳定,且能够将被测气态物质充分电离的特性,为通过离子迁移率的不同对离子进行分离提供了前提。传统的离子迁移谱技术一般采用放射性元素 ^{63}Ni 作为离子源。该离子源具有无功耗、性能稳定等优点,但由于在微型化便携式离子迁移谱仪中具有放射性的元素,会对操作者的身体健康构成潜在的威胁,且不利于被操作者接受和推广。基于上述原因,从健康、安全的角度考虑,开展一种替代离子源的工作势在必行^[9-10]。脉冲电晕放电离子源是近年来刚起步研究的一种离子源。它具有以下潜在的优势:(1)可以避免 ^{63}Ni 的放射性污染;(2)由于离子是通过非直流脉冲形式产生的,在离子迁移谱仪结构中就可省略控制离子以脉冲形式进入迁移区的离子门,且可省略相应的控制电路,极大地简化了离子迁移谱仪的结构,为离子迁移谱仪的微型化设计创造了条件;(3)产生的离子可在极短的时间内进入迁移区域进行探测,避免了散失和中和,离子利用率高^[11];(4)功耗低,且易于采用 MEMS 微加工技术实现等。

考虑到脉冲电晕放电的优点,本文在离子迁移谱仪中采用脉冲正电晕放电作为其离子源。首先对基于电晕放电离子源的离子迁移谱仪的研究背景和现状进行了分析,在此基础上,分析研究了离子迁移谱仪的原理与结构。通过使用“针-网”型非对称电极结构,设计了关于脉冲电晕放电特性的测试实验装置,测量了单次脉冲电晕放电产生的正离子数,分析了各电极参数对单次放电产

生的正离子数的影响,对直流正电晕放电和脉冲正电晕放电进行了有关实验和性能分析。在此基础上,设计了脉冲电晕放电离子源和相应的离子迁移谱仪主体结构。最后通过测量空气中反应物离子的迁移谱验证了脉冲电晕放电作为离子迁移谱仪离子源的可行性。

2 脉冲电晕放电特性研究

2.1 脉冲电晕放电特性测试实验装置

在不对称几何结构的电极之间施加高压脉冲,在小曲率半径的电极附近会由于场强较大而引起空气的局部电离,这时发生的放电就是脉冲电晕放电。在以往对脉冲电晕放电的研究中,多是关注其物理特性,很少对单次放电产生的正离子数量进行考察,但离子数量在离子源中是一个很重要的参数。因此,本文将单次脉冲电晕放电产生的正离子数量以及它与各个电极参数的关系作为研究重点,实验装置如图 1 所示。

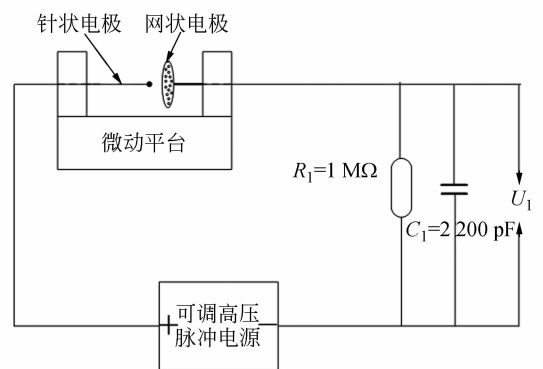


图 1 脉冲电晕放电特性测试实验装置
Fig. 1 Test device of pulse corona discharge

其中针状电极为尖端成半球形的不锈钢针,针尖曲率半径为 0.1 mm,将其接至脉冲高压的正极;平板网状电极为铝网,其直径为 32 mm,网孔直径和网孔间距均为 0.5 mm,将其通过 R_1 和 C_1 接至脉冲高压的负极。针电极和网状电极之间的距离通过微动平台进行精确调整。

2.2 单次脉冲电晕放电产生的正离子数

在发生脉冲电晕放电时,由示波器采集到的高压脉冲 V 和电容 C_1 两端的电压 U_1 的波形如图 2 所示。采集过程由高压脉冲的上升沿触发,其中 CH_3 代表施加的高压脉冲 V 的波形, CH_1 代表 C_1 两端电压 U_1 波形。

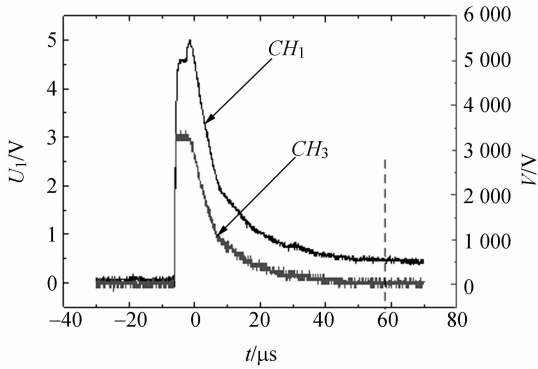


图 2 高压脉冲 V 与 U_1 波形

Fig. 2 Waveforms of high pulse voltage V and U_1

从图 1 中可看出,“针-网”型电极之间构成了一个电容器,设它的电容值为 C_0 。因此,“针-网”型电极在施加快速上升的高压脉冲时会有一个短暂的充电过程。当未发生电晕放电时,根据基尔霍夫电流定律, C_1 上充的电荷等于 C_0 上充的电荷。当脉冲高压回到零电位之后, C_1 上的电荷会随着 C_0 上电荷的释放而被中和,最终 C_1 上积累的电压为 0。如果高压脉冲到来期间发生了脉冲电晕放电,则 C_1 上积累的电荷由两部分组成:一部分等于 C_0 上积累的电荷,另一部分等于脉冲电晕放电电流的积分。当高压脉冲回到零电位之后, C_1 积累的电荷中,与 C_0 相同的部分被中和,而由脉冲电晕放电电流积累的电荷被保存下来。如图 2 中虚线处所示,当脉冲高压回到零电位之后, C_1 上残存了约 560 mV 的电压。

由脉冲电晕放电的理论可知,每次放电都是一次电子雪崩的过程。电子在加速奔向阳极的过程中,不断电离产生正离子和电子。正离子的运动速度只有电子的 1%,因此,相对于电子,正离子近乎静止不动地留在电极间隙里。忽略正离子在空间中的散失,单次放电产生的正离子数量就等于放电时回路中流过的电子的数量^[11-12]。因此,单次放电产生的正离子的数量:

$$N_i = N_e = (U_1 \times C_1) / (1.6 \times 10^{-19}) = 7.7 \times 10^9, \quad (1)$$

其中: N_i 为电极间隙中正离子的数量, N_e 为回路中流过的电子的数量, U_1 为高压脉冲回到零电位后 C_1 上残存的电压, 1.6×10^{-19} 为单个电子所带的电量。

为了清除 C_1 上积累的电压,为下次测量做准备,需要由 R_1 为 C_1 提供一个放电回路。由 R_1 、 C_1 组成的放电回路时间常数在毫秒量级,而对 C_1 上残存电压 U_1 的测量是在高压脉冲上升沿后 $55 \mu\text{s}$ 进行的,所以 R_1 、 C_1 放电回路的存在不会对 U_1 的测量产生太大误差。

2.3 电极参数对单次放电产生的正离子数的影响

考察各个电极参数对 N_i 的影响。其中影响最大的 3 个参数分别为脉冲电压幅值、针尖曲率半径和电极间距。

采用针尖曲率半径为 0.1 mm 的不锈钢针作为阳极,铝网作为阴极。脉冲高压宽度取 $5 \mu\text{s}$,重复频率取 20 Hz。在电极间距分别为 3、4 和 5 mm 的情况下,测量得到单次放电产生的正离子数 N_i 与电压幅值 V 之间的关系(点代表实际测量值,曲线代表拟合值)如图 3 所示。

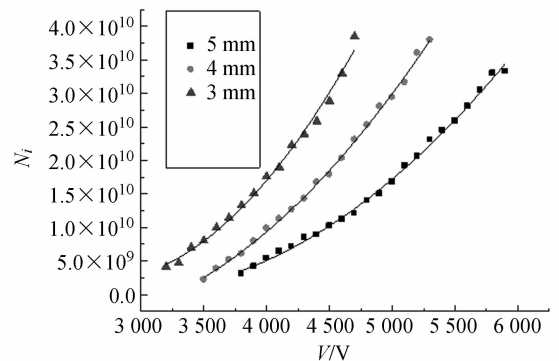
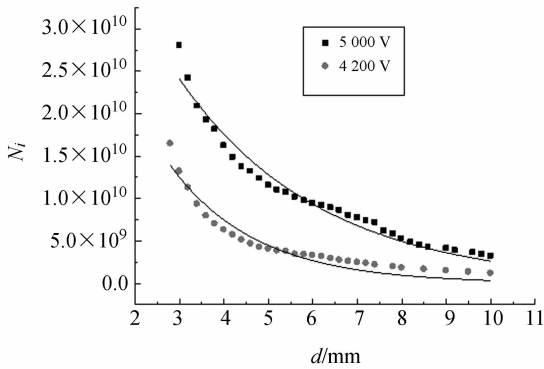


图 3 N_i 与高压脉冲 V 的关系曲线

Fig. 3 Relationship between N_i and high pulse voltage V

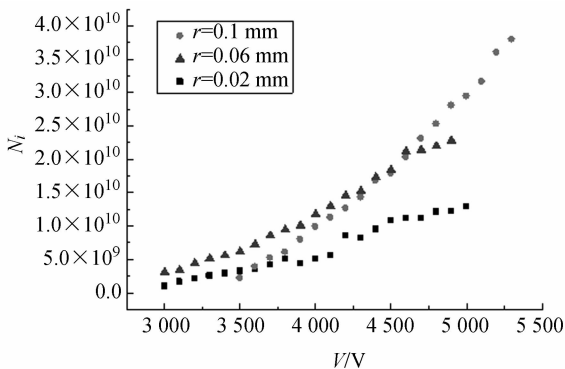
如图 3 所示,每条曲线的起点为该电极间距下脉冲电晕放电的起始电压,曲线的终点为电晕放电向火花放电转变时的电压。对图 3 中的 3 条曲线采用二次函数进行拟合,拟合曲线与原数据的相关系数分别为 0.998 5,0.999 1 和 0.996 5,因此, N_i 与电压之间为二次函数关系。

采用针尖曲率半径为 0.06 mm 的不锈钢针作为阳极,铝网作为阴极,脉冲高压宽度取 $5 \mu\text{s}$,重复频率取 20 Hz。在脉冲电压幅值分别为 4 200 和 5 000 V 的情况下,测得 N_i 随电极间距的变化关系如图 4 所示。

图 4 N_i 与电极间距 d 的关系曲线Fig. 4 Relationship between N_i and electrode distance d

采用指数衰减函数 $N_i = ae^{(bd)}$ ($b < 0$) 对两条曲线分别进行拟合,得到的相关系数分别为 0.964 8 和 0.983 4,说明 N_i 与电极间距 d 之间近似呈指数衰减关系。当电极间距 d 较小时, N_i 随 d 的变化较大,放电不稳定,极易发生击穿,因此,在设计脉冲电晕放电离子源时,在放电强度满足要求的前提下,应尽量增大电极间距 d ,以增强放电的稳定性。

采用针尖曲率半径分别为 0.02、0.06 和 0.1 mm 的不锈钢针作为阳极,铝网作为阴极。脉冲高压宽度取 $5 \mu\text{s}$,重复频率取 20 Hz。将电极间距精确调整为 4 mm,测得 3 种不同曲率半径的不锈钢针对放电效果的影响如图 5 所示。

图 5 在不同针尖曲率半径下, N_i 随高压脉冲 V 的变化Fig. 5 N_i changes with high pulse voltage V under different tip radii of curvature

从图中可以看出, N_i 随脉冲电压的增长关系可近似为二次函数,不同的针尖曲率半径所对应的曲率增长速度不同。曲率半径越大, N_i 随 V 增加得越快。由此实验结果,使用曲率半径较大的不锈钢针作为电晕放电离子源的放电电极,不

仅提高了电离的效率,而且提高了仪器的探测灵敏度。但针尖曲率半径越大,电晕放电越不稳定,因此,需要在强度和稳定性之间取一个折衷。

3 脉冲电晕放电离子源及相应的 IMS 主体结构设计

3.1 脉冲电晕放电离子源设计

确定脉冲电晕放电离子源的电极参数如表 1 所示:

表 1 脉冲电晕放电离子源电极参数

Tab. 1 Electrode parameters of pulsed corona discharge ion source

电极参数	具体指标
电极结构	针-网
针电极材料	不锈钢
针尖曲率半径/mm	0.1
网状电极材料	铝
网状电极直径/mm	32
网孔直径和网孔间距/mm	0.5
电极间距/mm	4,可适时调整
脉冲电压幅值/V	5 000,可适时调整
脉冲电压宽度/ μs	5
脉冲电压重复频率/Hz	12.5
单次放电形成正离子数	2.9×10^{10}

脉冲电晕放电的重复频率受离子迁移谱单次测量时间的限制,在实验中发现单次测量时间一般小于 80 ms,因此取脉冲电压重复频率为 12.5 Hz。

3.2 离子迁移谱仪主体结构设计

采用脉冲电晕放电离子源的离子迁移谱仪与以往设计中最大的不同为离子门及其控制电路被省略掉,简化了仪器结构设计,由此设计的离子迁移谱仪主体结构如图 6 所示。

离子迁移谱仪的核心部分为迁移管,迁移管的左端为正极性脉冲电晕放电离子源构成的电离区,中间为离子迁移区,右端为离子电流的检测装置。将整个离子迁移谱仪的主体部分通过铁屏蔽盒屏蔽来防止外界电磁噪声对离子电流信号的干扰。通过使用屏蔽电缆输入后端的微电流计对离子电流信号进行放大。本实验中采用流量控制器控制气体的流速,将 13X 分子筛干燥和过滤后的

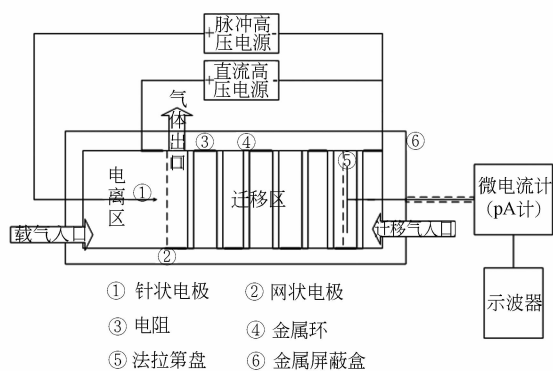


图 6 基于脉冲电晕放电离子源的离子迁移谱仪系统示意图

Fig. 6 Schematic of ion mobility spectrometer based on the pulsed corona discharge ion source

空气作为载气和迁移气体。

在针状电极与网状电极之间施加高压脉冲,产生正极性脉冲电晕放电。单次脉冲电晕放电产生的正离子直接进入金属环与电阻构成的轴向均匀电场。不同种类的离子之间的迁移速率是不同的,离子在通过固定长度的迁移区后,将在不同时刻到达离子收集盘,最终形成一个离子电流随时间变化的谱线,即离子迁移谱。

在传统直流方式的离子源中,离子是在较长的一段时间(毫秒量级)内连续不断的产生,最终由离子门控制其同时进入迁移区,因此,在进入迁移区进行分离和探测之前,有很多离子已经散失掉,离子利用率很低。而在使用脉冲电晕放电离子源时,离子是近乎同时($5 \mu\text{s}$ 之内)产生,同时进入迁移区进行迁移和分离,因此,离子具有较好的化学一致性,得到的谱线较为单一、纯净,离子利用率较高。

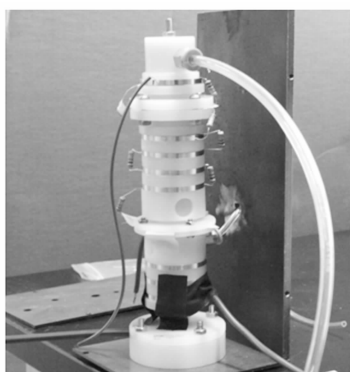


图 7 离子迁移谱仪主体结构实物图

Fig. 7 Physical map of main structure of ion mobility spectrometer

最终设计得到的离子迁移谱仪主体结构实物如图 7 所示。

4 实验结果及分析

在离子迁移谱仪的微型化和便携式应用中,采用纯净空气作为载气和迁移气体最为方便和实用。因此,首先研究由空气产生的反应物离子 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 的迁移谱,以此验证脉冲电晕放电作为离子迁移谱仪离子源的可行性。实验中离子电流的测量由 Keithley 公司的 6485 型微电流计完成。

向迁移管内稳定的通入环境空气,通过脉冲电晕放电对空气进行电离,最终测得反应物离子 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 的迁移谱如图 8 所示。

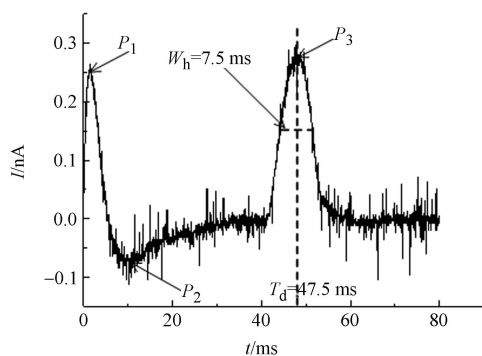


图 8 空气中反应物离子的迁移谱

Fig. 8 Mobility spectrum of reactant ion in air

课题组研制的离子迁移谱仪迁移区的直流电压为 $1\,260\text{ V}$,长度为 7.5 cm ,因此迁移区的电场强度为:

$$E = 1\,260\text{ V} / 7.5\text{ cm} = 168\text{ V/cm.} \quad (2)$$

以脉冲高压的上升沿作为离子迁移谱的时间零点。如图 8 所示,在一个测量周期内,探测到 3 个电流峰值: $P_1 = 0.26\text{ nA}$ 、 $P_2 = -0.09\text{ nA}$ 、 $P_3 = 0.29\text{ nA}$ 。由于探测的是正离子迁移谱信号,所以离子电流不会出现负值,由此可以确定峰值 P_2 为干扰信号。峰值 P_1 距离时间零点只有 $1 \sim 2\text{ ms}$,根据先前的研究,在 $E = 168\text{ V/cm}$ 的情况下,离子不可能在如此短的时间内到达法拉第盘,且峰值 P_1 和 P_2 在每次检测中都是同时存在的。因此,可以推测 P_1 是放电引起的干扰在法拉第盘上感应出的电流, P_2 是感应电荷消退时引起的

负向电流。

峰值 P_3 为真正的反应物离子 $H^+(H_2O)_n$ 引起的电流峰值,其中 n 并不是一个固定的值,随着空气中水蒸气含量的不同, n 可以同时取几个不同的值。当 n 值不同时,离子的质量和体积不同,因此迁移率也不同。在离子迁移谱中一般只能看到 $H^+(H_2O)_n$ 离子的一个峰值,这个峰值是由 n 取不同值的几种离子加权叠加的一种效果。从图 8 中可以看出,峰值位置为 47.5 ms,由此可以计算出在该实验条件下 $H^+(H_2O)_n$ 的离子迁移率为:

$$K = d/t/E = 7.5 / (47.5 \times 10^{-3}) / 168 = 0.94 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (3)$$

离子迁移谱的分辨率定义为离子迁移谱峰位置与峰值半高宽的比值。峰值半高宽 $W_h = 7.5$ ms。由此可以计算出自制的 IMS 仪器的分辨率为:

$$R = t/W_h = 47.5 / 7.5 = 6.33. \quad (4)$$

参考文献:

- [1] EICEMAN G A, KARPAS Z. *Ion Mobility Spectrometry (Second Edition)* [M]. Boca Raton: CRC Press, 2005: 80-81.
- [2] GREG S, MAREN K, HERBERT H, *et al.*. Evaluation of gas chromatography coupled with ion mobility spectrometry for monitoring vinyl chloride and other chlorinated and aromatic compounds in air samples [J]. *Journal of High Resolution Chromatography*, 1996, 19(6): 301-312.
- [3] EICEMAN G A, STONE J A. Ion mobility spectrometers in national defense [J]. *Analytical Chemistry*, 2004, 76(21): 390-397.
- [4] BORSODORF H, EICEMAN G A. Ion mobility spectrometry: principles and applications [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2006, 41(4): 323-375.
- [5] TABRIZCHI M, ILBEIGI V. Detection of explosives by positive corona discharge ion mobility spectrometry [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 176(1-3): 692-696.
- [6] MAKINEN M A, ANTTALAINEN O A, SILLANPAA M E. Ion mobility spectrometry and its applications in detection of chemical warfare agents [J]. *Anal. Chem.*, 2010, 82 (23): 9594-9600.
- [7] ZAKHAROVA N L, CRAWFORD C L, HAUCK B

5 结 论

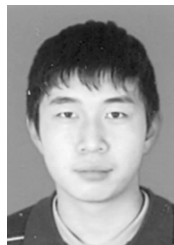
本文通过设计脉冲电晕放电离子源及其相应的离子迁移谱仪主体结构,实现了对空气中反应物离子迁移谱的探测,得到了自制的 IMS 仪器的分辨率为 6.33,验证了脉冲电晕放电作为离子迁移谱仪离子源的可行性。脉冲电晕放电离子源避免了 ^{63}Ni 的放射性污染,且具有离子利用率高和功耗低的优点。由于脉冲电晕放电结构极易采用 MEMS 技术实现,其相应的迁移管与传统迁移管相比去除了离子门,结构较为简化,因此,基于脉冲电晕放电离子源的离子迁移谱仪有望实现微型化和低成本。测量了单次脉冲电晕放电产生的正离子数,分析了各电极参数对单次放电产生的正离子数的影响,为替代离子迁移谱仪中的放射性离子源,简化离子迁移谱仪结构,实现离子迁移谱仪的微型化奠定了技术基础。

- C. An assessment of computational methods for obtaining structural information of moderately flexible biomolecules from ion mobility spectrometry [J]. *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2012, 23(5): 792-805.
- [8] ARMENTA S, BLANCO M. Ion mobility spectrometry: A valuable tool for kinetic studies in enzymology [J]. *Analytica Chimica Acta.*, 2011, 685(1): 1-8.
- [9] XU J, WHITTEN W B, RAMSEY J M. Pulsed-ionization miniature ion mobility spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2003, 75(16): 4206-4210.
- [10] TABRIZCHI M, KHAYAMIAN T, TAJ N. Design and optimization of corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2000, 71 (6): 2321-2328.
- [11] AN Y A, ALIAGA-ROSSEL R, CHOI P, *et al.*. Development of a short pulsed corona discharge ionization source for ion mobility spectrometry [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(8): 085-105.
- [12] 徐学基, 诸定昌. 气体放电物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1995: 220-221.
- XU X J, CHU D CH. *Gas Discharge Physics* [M]. Shanghai: Fudan University Press, 1995: 220-221. (in Chinese)

作者简介:



栗大超(1976—),男,河南南阳人,博士,副教授,硕士生导师,2001年、2004年于天津大学分别获得硕士、博士学位,2004-2006年在北京大学微电子学研究院从事博士后研究工作,2006-2008年于美国 CWRU 大学从事博士后研究工作,主要从事微系统技术与微型仪器、生物医学检测技术、精密测试技术及仪器等领域的研究。E-mail: dchli@tju.edu.cn



李国卿(1988—),男,天津人,硕士研究生,2011年于天津大学获得学士学位,主要从事血液与组织液的生理延迟模型在血糖连续监测中的应用研究。E-mail: liguoqing@tju.edu.cn



檀景辉(1986—),男,河北人,硕士,2010年于天津大学获得硕士学位,主要从事高压放电颗粒物检测研究。E-mail: tanjinghuigg@gmail.com



于海霞(1980—),女,河北唐山人,博士,2007年、2011年于天津大学分别获得硕士、博士学位,目前在天津大学进行博士后研究工作,主要从事微创血糖监测方法的研究。E-mail: jyyhx2000@163.com



徐可欣(1956—),男,安徽颖上人,博士,教授,博士生导师,1985年、1988年于天津大学分别获得硕士、博士学位,主要从事采用光谱方法进行人体微弱成分无创伤检测方法的研究、生物光学及微弱化学成分智能化检测方法的研究。E-mail: kexin@tju.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)