

离子迁移谱检测技术及其应用*

徐淑武² 郑健¹ 毕志毅² 陈扬骥² †

(1 公安部第三研究所 上海 200031)

(2 华东师范大学物理系 光谱学与波谱学教育部重点实验室 上海 200062)

摘要 离子迁移谱技术是最近几十年发展起来的对微量化学物质进行检测的一种方法。目前它在探测各种化学物质,尤其是毒品和爆炸物方面获得了广泛的应用。文章主要对离子迁移谱仪的原理和检测方法、核心部件——迁移管的构造、其中的化学反应过程以及仪器的应用等几个方面作了介绍。

关键词 离子迁移谱仪 迁移率 质子亲和力 电子亲和力

Ion mobility spectrometry and its applications

XU Shu-Wu² ZHENG Jian¹ BI Zhi-Yi² CHEN Yang-Qin² †

(1 Third Research Institute of Ministry of Public Security, Shanghai 200031, China)

(2 Department of Physics, Key Laboratory of Optical and Magnetic Resonance Spectroscopy, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract Ion mobility spectrometry (IMS) is a method developed in recent decades for detecting trace chemical substances. It is widely used in detecting many kinds of substances, especially drugs and explosives. This article describes its principle, the construction of the drift tube which is the core part of the instrument, the chemical reaction process, and applications.

Key words ion mobility spectrometry, ion mobility, proton affinity, electron affinity

自从 20 世纪 80 年代以来,国际恐怖组织对民用设施和无辜平民百姓的袭击事件屡屡发生,同时由于毒品交易和走私活动的日益猖獗,许多国家的研究机构都在加速研究对爆炸物和毒品的高灵敏度探测手段。一般来说,这种探测可以分成两种基本类型^[1]:一类是对大宗爆炸物和毒品的检测,这可以通过 X 射线、 γ 射线探测技术或中子成像技术来实现,已经在许多场合中获得了应用;另一类是对被测对象的气态分子或颗粒物作痕量检测,是基于分子水平上的高灵敏探测技术,它可以用于对人体随身携带物或隐蔽物的探测,这类技术也同样可以应用于各种微量分析和环境污染监测等方面。一般来说,这两种技术需要相辅相成结合起来应用。对后一类型的检测,目前还处于不断探索和改进的阶段,从技术上说可以采用各种光谱方法,配合光解或热解产生碎片后的光谱检测,也可以采用质谱、色谱和离子迁移谱等方法,其中某些技术已经逐渐形成商品。有关这方面的详细动态,读者可以参考 Steinfeld 和

Wormhoudt 的综述文章^[2]。本文将着重介绍采用离子迁移谱技术(ion mobility spectrometry, IMS)对微量毒品和爆炸物的探测,它不仅涉及到许多物理问题,同时也涉及到许多化学问题,正如 Steinfeld^[2]所说的,此项工作是对物理化学的挑战。

1 离子迁移谱仪(IMS)的基本原理及仪器构成

IMS 是从 20 世纪 60 年代末发展起来的一门新的检测技术,它的基本原理是这样的:首先使被检测的样品蒸气或微粒离子化形成离子,然后让离子在一弱电场中产生漂移,并测量出离子通过电场所用的时间,进而根据离子所用的漂移时间可以计算出离子的迁移率(迁移率的定义是指在单位电场强度作用下离子的漂移速度)。由于在一定的条件下,各种

* 2002-12-20 收到

† 通讯联系人, E-mail: yqchen@public1.sta.net.cn

物质离子的迁移率互不相同,因而也就导致不同的离子通过电场的漂移时间各不相同.这样,我们就可以根据漂移时间的测量来间接达到对样品的分离和检测. IMS 技术和已经发展成熟的飞行时间质谱分析技术有些类似,不过,IMS 不像质谱分析那样工作在高真空条件下进行检测,而是工作在大气环境气压条件下,这是 IMS 检测技术的一个特点.尽管 IMS 工作在大气环境气压下,它的探测灵敏度仍然很高,可以达到 10^{-8} — 10^{-14} g^[3],和质谱分析技术以及其他一些检测技术相比,IMS 有着诸如仪器简单、体积小、重量轻、功耗低和分析时间快等许多优点,对一些化合物的分析起着重要的作用.这使得 IMS 技术在近 30 年的时间里得到了飞速的发展.

一个基本的 IMS 系统如图 1 所示.它主要由迁移管和外围的控制电路及设备组成.迁移管是离子形成和漂移的场所,也是 IMS 中最重要的组成部分,它的好坏直接决定了整个 IMS 仪器的性能.外围的控制电路和设备提供了 IMS 工作的环境和条件,对整个工作过程进行控制以及进行信号探测和数据处理.

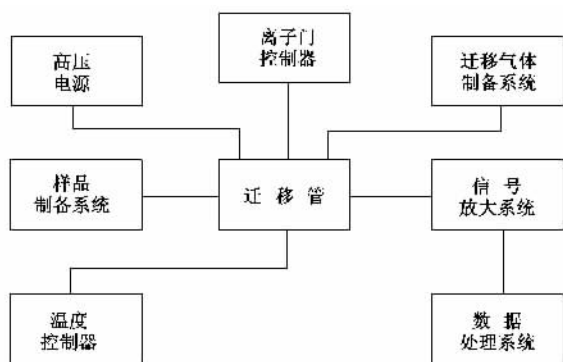


图1 离子迁移谱仪的方框图

迁移管的基本结构如图 2 所示.它包括样品入口、离化区、离子门、迁移区和探测器等几个部分.

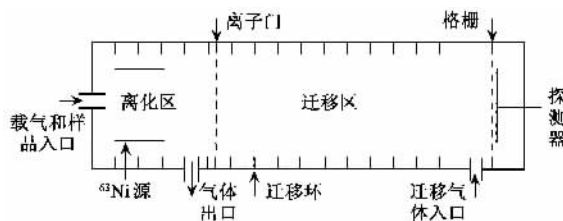


图2 迁移管的基本结构

迁移管的最前部是样品入口,被测样品在载气的带动下由此进入离化区,载气一般是纯净的氮气或净化过的空气. IMS 样品的离化有放射性离化,光

致离化,激光离化,电晕放电离化和火焰离化等很多种方式.目前,在 IMS 中最常用的离化源还是采用 $^{63}\text{Ni}-\beta$ 放射性材料制成的金属箔.它释放出来的电子最大动能可达 67keV,平均能量也有 19keV,半衰期长达 79 年.这使得仪器可以长时间地使用还能保持较高的离化效率.此外,与其他各种离化源相比,它无需外接电源,这样既减小了仪器的体积,同时可以消除由于放电引起的干扰,提高了测量的信噪比.

样品分子在离化区里形成离子后,并不直接进入迁移区,而是先集结在离子门的前部,只有在离子门开启时,才能同步进入迁移区中进行漂移.离子门实际上是两个靠得很近的门栅组成,通常情况下,在两个门栅上加上和离子漂移方向相反的电压信号,由于该电场的作用,离子会被束缚在门栅之间,此时离子门关闭;当电压信号撤去时,离子门开启,离子进入迁移区内,在电场力的作用下产生漂移运动.

在构造上,迁移管是由若干个不锈钢金属环和绝缘环交替排列组成的空腔管子,直径可以为 1—10cm,长度为 5—40cm 不等(视不同的装置而不同).不锈钢金属环上由高到低均匀加上一系列电压,由此产生了 150—250V/cm 左右的均匀电场,用以提供离子的漂移.迁移管的外面是加热层,加热后的迁移管内通常保持在 150—350℃ 左右的温度.这一方面可以方便地对一些难于挥发的固态物质,如毒品等进行采样;另一方面升高温度可以减少管内的记忆效应,提高仪器的灵敏度^[4].

在迁移管的后部还需充入迁移气体(drift gas),当离子在迁移区内漂移时,会碰上从迁移管尾部吹来的迁移气体.加入迁移气体一方面可以把一些杂质气体从迁移管中去掉,另一方面可以阻止多余的中性样品分子进入迁移区后继续产生离化反应,避免了由于继续反应导致的谱线变宽,从而提高了仪器的灵敏度和分辨率^[5,6].便携式的 IMS 大多采用空气同时作为迁移气体和载气,这样就必须有一套气体的制备系统来对空气进行采集和净化,以去除空气中的杂质和多余的水分.

迁移管的末端是电荷采集器,用以获得离子信号,通常情况下是一个法拉第盘.由法拉第盘采集到的离子变成电流,经放大后进入信号处理系统对信号进行处理.在法拉第盘的前面通常需要加一个栏栅(aperture grid),它的目的主要是为了防止电荷的堆积,提高探测效率,并可以屏蔽由于离子门开启和关闭时电压脉冲所造成的噪声.另外,栏栅和法拉第盘之间的距离对信号的测量是非常重要的,具体视

实际情况而定.

2 离子迁移率理论

离子在迁移区内电场的作用下加速向前运动时,会和迎面吹来的中性迁移气体分子发生碰撞而被减速,然后离子继续加速,再减速,如此反复运动下去.这种离子微观上的运动在宏观上表现为离子获得一平均的漂移速度 v_d ,在弱电场情况下,它和电场强度 E 成正比:

$$v_d = KE, \quad (1)$$

式中的比例常数 K 为离子的迁移率,它是和离子以及中性分子的质量、大小、碰撞截面以及偶极矩等因素有关的物理量.此外,离子的迁移率还和一些外界因素如温度、气压等有关.

离子迁移率和中性迁移气体分子之间的基本关系最早是由法国科学家朗之万(Langevin)给出,但是计算出的迁移率值和实验值差别非常大.之后,陆续有人对这一理论进行了修改,并不断提出了新的理论.迄今为止,最为成功的离子迁移率理论是由Mason等提出的^[7]:

$$K = (3e/16N \chi 2\pi/\mu k T_{\text{eff}})^{1/2} [(1 + \alpha)/\Omega_D(T_{\text{eff}})], \quad (2)$$

其中 e 为离子所带电荷, N 为中性迁移气体分子的密度, k 为玻尔兹曼常数, μ 为折合质量 [$\mu = mM/(m + M)$, 其中 m 为离子的质量, M 为迁移气体分子的质量], T_{eff} 为离子的有效温度(K, 近似情况下它就是迁移管内的温度), α 是校正因子(在 $m > M$ 情况下, α 一般小于 0.02), Ω_D 为碰撞截面(它是有效温度的函数)^[3].

从上式中可以看到,迁移率 K 反比于碰撞截面以及迁移气体的密度,为了消除迁移气体密度的影响以及调整到标准条件下,我们常常采用约化迁移率

$$K_0 = K(p/760 \chi 273/T), \quad (3)$$

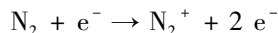
其中 p 为环境气压, T 为迁移管温度.约化迁移率相应于把迁移率对环境因素进行了归一化,它只与离子和迁移气体分子的性质以及它们之间的相互作用有关.

3 IMS 中的化学离化过程

由于 IMS 工作在大气环境气压下,而且载气在很多情况下用的是空气,这使得 IMS 中的化学离化变得非常的复杂.在这里,我们仅以空气作载气,毒品和爆炸物为被检测样品为例,作一简单介绍,有关

详细的资料读者可参阅相关报道^[8-10].

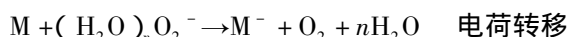
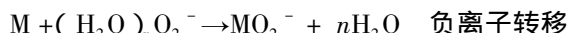
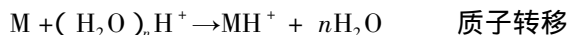
在 IMS 离子源中, ^{63}Ni 发出的电子会和空气中的 N_2 发生如下反应:



生成的 N_2^+ 并不稳定,接下来它还会和空气中存在的少量水分子或氧分子发生一系列的反应,最终形成的正离子主要有 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NO}^+$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{NH}_4^+$, 其中 n 的数目决定于载气中水蒸气的浓度和 IMS 的工作温度.我们把上述这些离子称之为反应物离子.与此同时,空气中的 O_2 也会通过电子吸附或电荷转移而最终形成负反应物离子 $(\text{H}_2\text{O})_n\text{O}_2^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n(\text{CO}_2)_m\text{O}_2^-$, $(\text{H}_2\text{O})_n\text{OH}^-$ ^[4,11].

当我们所要探测的毒品或爆炸物分子进入迁移管遇到反应物离子后,它们就会分别与上述的反应物离子发生反应,从而使被测样品分子离化,形成正的或负的产物离子.这个过程称为在大气压条件下的化学离化,由于涉及的反应能量较低,通常不会形成碎片分子.样品分子和反应物离子形成产物离子的反应主要是依靠它们之间的质子亲和力或电子亲和力进行的.一般来说,毒品分子(如海洛因、可卡因、大麻等)大都具有很高的质子亲和力,而爆炸物分子(如 TNT, RDX, HMX 等)则具有很高的电子亲和力,使电荷从反应物离子转移到样品分子上,把样品分子离化.通过变换迁移管内电场的方向,我们就可以在一台机器上对正负产物离子分别进行探测.

样品分子与反应物离子的反应主要有以下几种类型(M 为样品分子):



当样品分子 M 的浓度比较大时,上面几式中形成的单体产物离子有些还会与样品分子及水分子等继续反应,最终形成二聚物离子.多聚物离子或团簇离子.

团簇离子本身并不稳定,它在形成的同时也进行着分解.这种不稳定性和形成的团簇的多样性不利于谱线的观察和结果的分析,因此保持迁移管内部工作条件的一致并尽量减少团簇形成的种类对我们的探测非常重要.在实际应用中,通常还在样品中故意加入某种化学试剂,来提高仪器的灵敏度和选择特性.试剂的质子或电子亲和力通常和样品的质子或电子亲和力相近,但要略小.这样,反应物分子

就会先和试剂分子发生反应,形成中间产物离子,然后中间产物离子再和样品分子反应,最终形成产物离子,有效地避免了那些比试剂的亲合力小的杂质的干扰.例如,在探测毒品时,通常就会加入烟酰胺来提高仪器的灵敏度和选择特性.

4 IMS 的应用

目前 IMS 应用最多的是在毒品、爆炸物和化学战争药剂检测方面,国外有很多公司已经生产出商品化的产品,供各个国家的军事、航空和安全等部门使用.在这些应用方面,IMS 的指标已经做的相当不错,探测极限一般都在 10^{-10} g 左右,探测的时间一般不会超过 20s,好的仪器可在 10s 之内.

除此之外,近些年来,IMS 还被用来进行大气污染以及化学工厂中的有毒气体监测,火灾监测,水污染监测,食品检测等^[12].有趣的是,IMS 还可以用来对木材进行检测,我们知道,剥了树皮的各种木材混在一起是很难分辨的,但是我们可以利用木材发出的气体用 IMS 轻而易举地将他们辨别开来^[4].不过,总起来说,IMS 在这些方面的应用现在还比较少,也没有形成商品.

5 结论

三十多年来,IMS 的理论和仪器都已经有了很大的发展,在各个领域的应用也越来越广泛.现在,IMS 在某些领域(如毒品和爆炸物检测)的应用已

经日趋成熟,并开始向仪器性能的改进以及小型化方向发展.但是,与此不相对应的是,IMS 的基础理论还是不太完善,由于大气化学离化过程的复杂性,因而人们对其中的一些基本物理化学问题还没有完全搞清楚.此外,IMS 也存在着一些问题,比如它的选择性不是太好,进行定量分析比较困难,当被测物质不纯净时,还会引起严重的基体效应等.随着 IMS 的发展以及它在各个领域中的应用,这些问题都急需人们逐步去解决.

参 考 文 献

- [1] Sergues A, Victorv M, Mikhail E B *et al.* Anal. Chem., 1995 67 184A
- [2] Steinfeld J I, Wormhoudt J. Annu. Rev. Phys. Chem., 1998 49 203
- [3] Francis W K. Anal. Chem., 1974 46 718A
- [4] Eiceman G A, Karpas Z. Ion Mobility Spectrometry. USA: CRC Press, 1994
- [5] Herbert H H, William F S, Robert H S L. Anal. Chem., 1990 62 1208A
- [6] Griffin G W, Dzidic I, Carroll D I *et al.* Anal. Chem., 1973, 45 1204
- [7] Mason E A, Schamp H W. Ann. Phys. 1958 4 233
- [8] Good A, Durden D A, Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, 52 218
- [9] Good A, Durden D A, Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, 52 224
- [10] Kim S H, Betty K R, Karasek F W. Anal. Chem., 1978 50: 2011
- [11] Glann E S, Charles I C. Anal. Chem., 1975 47 398
- [12] Eiceman G A. Trends in Anal. Chem., 2002 21 269

· 物理新闻与动态 ·

一种低花费制作碳纳米卷筒的方法

在新近出版的 Science 周刊上,来自美国加州大学(洛杉矶)的 Richard Kaner 等报告了一种制作“类碳纳米管”的全新方法. Kaner 所领导的小组曾拥有一项层状化合物胶体悬浮(colloidal suspension)技术.最近,他们将该技术用于石墨,结果在相对低的温度下制成了 40 层壁厚碳纳米卷筒.新技术的起始材料是石墨和金属钾.在含水溶液中,碱金属钾被插入到石墨的层与层之间.在超声的作用下,被溶液分离的石墨片(平均 40 层)卷起来,形成了直径约 40nm 的卷筒.这样形成的类碳纳米管,其两端是开放的(没有封帽).如果将产物用于吸附气体(例如用于储氢),它们将具有相当大的表面积.假定卷筒的内外两面均可用于吸附,则吸附面积可达 $2630\text{m}^2/\text{g}$. Kaner 表示,他们将继续努力,制作单层石墨片的卷筒,并使卷筒具有类似于碳纳米管的优良特性.另一方面,碳纳米卷筒是一种低密度、高强度(按单位重量计算)的材料,因此有望在结构材料领域获得应用.研究人员相信,以新方法制作类碳纳米管可以大大降低生产成本.

(中国科学院理化技术研究所 戴闻 编译自 Science, 2003 299 1361)