

文章编号: 1000-0364(2007)01-0163-05

# 离子迁移谱在环境污染物检测中的应用

刘宪云, 孔祥和, 季仁东, 张树东

(曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

**摘要:** 目前对环境污染物的检测手段有多种, 但都存在一定的局限性, 作者介绍了一种环境污染气体检测的新方法—离子迁移谱 (IMS) 法. 结合本实验室的研究工作简述了设计制作 IMS 的基本结构, 介绍了 IMS 的基本原理, 阐述了近期国际上 IMS 在环境污染物 (如苯系物、卤代烯烃、全氟化碳、醇类及多环芳烃等) 检测中的研究进展, 最后通过对研究结果进行分析, 得出 IMS 在环境污染物检测这一领域中正逐步吸引越来越多的科学家的兴趣, 是一种非常有效的环境检测方法, 具有重要的应用价值和发展前景.

**关键词:** 离子迁移谱 (IMS); 环境检测; 检测极限; 迁移率

中图分类号: O657.39; X830.2

文献标识码: A

## Applications of ion mobility spectrometry in environmental monitoring

LIU Xian-yun, KONG Xiang-he, JI Ren-dong, ZHANG Shu-dong

(Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

**Abstract:** As the present methods of environmental monitoring have somewhat of limitations. A New method for trace gases analysis—ion mobility spectrometry (IMS) is introduced in this paper. We first introduce the configuration of the mobility tube, then the principles and characteristics of the method are described in details, emphasis are on the applications of IMS in environmental monitoring, finally get the conclusion that IMS is an effective method for environmental monitoring.

**Key words:** IMS, environmental monitoring, detection limit, mobility

## 1 引言

环境污染问题成为二十一世纪人类面临的最严峻的挑战<sup>[1]</sup>. 早在 1990 年, 美国空气清洁法就指出, 大气中有害有毒物质达到 189 种, 其中有机物占了 167 种, 很多为挥发性有机化合物, 他们会有致畸、致癌、致突变的作用. 因此, 发展快速、便携、灵敏的检测仪器对环境污染物进行检测受到人们

的广泛关注, IMS 恰恰顺应了这一趋势. IMS 是 Cohen 和 Karasek 在 1970 年提出的<sup>[2]</sup>, IMS 在大气压力下工作, 具有探测灵敏度高、分析时间快、体积小、重量轻和功耗低等特点, 是一种便宜而且高效的分析仪器, 它在工业和环境方面的主要应用是检测对人体或环境有危险的痕量的化学药品、毒品、炸药以及环境污染物.

由于目前 IMS 在环境污染检测方面的应用在国内尚属起步阶段, 特别是对于污染物质中所含

收稿日期: 2005-11-27

基金项目: 曲阜师范大学科研启动基金资助.

作者简介: 刘宪云, (1977—), 女, 硕士研究生, 主要从事飞行时间质谱和离子迁移谱方面的研究. E-mail: liuxianyun-77@163.com

的挥发性有机化合物,国内研究尚未展开,为了促进它的研究工作的开展,本文结合本实验室的工作,阐述了这种仪器的工作原理,在环境污染物检测中的应用以及前景展望.

## 2 IMS 基本原理

### 2.1 IMS 迁移管的基本结构

IMS 是利用气相离子在弱电场中的迁移率来测定物质的方法.一个典型的离子迁移谱仪主要由进样系统、迁移管、离子门控制器以及信号放大采集系统组成.其中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.

本实验是设计制作的 IMS 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,直径为 5 cm,长度可从 2.5 cm 调到 22.5 cm.不锈

钢金属环上由高到低均匀加上一系列电压,以提高离子的漂移.迁移管的外面是加热层,加热后的迁移管一般保持在  $150 \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  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.

### 2.2 IMS 基本原理

IMS 基本原理:被检测的样品蒸汽或微粒在载气的带动下由样品入口进入电离区,电离成离子后先集结在离子门的前部,当离子门开启时,同步进入迁移区中进行漂移,迁移区长度为  $L\text{ (cm)}$ ,电场强度为  $E\text{ (V/cm)}$ ,具有特定迁移率( $K$ )的离子在电场的作用下经过一定时间  $t_d\text{ (ms)}$  到达法拉第盘,从而可以得到离子迁移谱,也就是检测到电流或电压对离子迁移时间的图谱.离子迁移时间与离子迁移速度  $V_d\text{ (cm/s)}$  和离子迁移率  $K\text{ (cm}^2\text{/Vs)}$  的关系为:

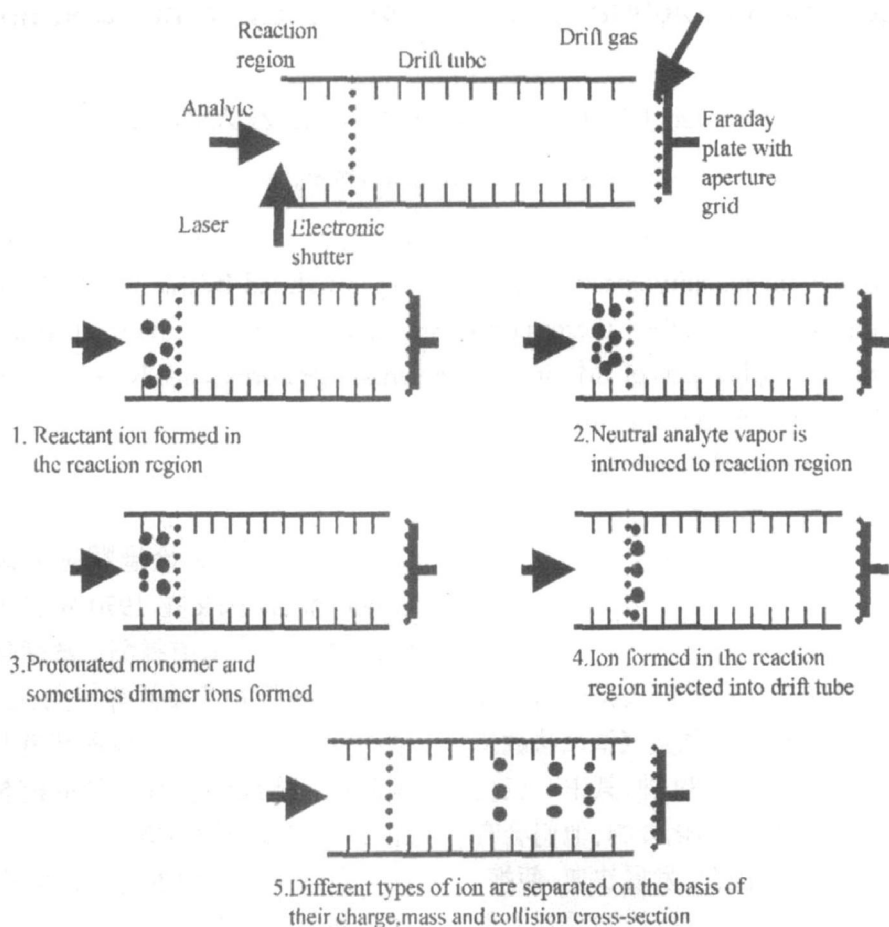


图1 IMS 工作原理示意图  
Fig.1 Schematic diagram showing components and operation



$b = L / t_d$

$K = V_d / E$

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

其中  $\Omega_D$  为碰撞截面,  $\mu$  为折合质量,  $\alpha$  为校正因子,  $T_{eff}$  为有效温度,  $N$  为气体分子密度,  $k$  为玻尔兹曼常数. 迁移率主要由碰撞横截面积即离子结构决定. 例如胺的离子迁移率按下列顺序递增: 线型 < 支链型, 一级 < 二级 < 三级, 脂肪族 < 芳香族, 胺 < 氨基化合物 HIMS 工作原理如图 1 所示<sup>[3]</sup>.

2.3 实验装置

实验装置的主要部分为一个离子迁移谱仪(图 2), 该装置主要包括四部分. ①光源部分为一台 KrF 准分子激光器. ②进样系统用一个微型气泵和流量计控制. ③离子源部分: 被检测样品进入电离室被激光电离后先集结在离子门前, 离子门开启时, 离子同步进入迁移区, 由于不同的离子具有不同的迁移率, 我们就可以得到随时间变化的离子迁移谱图. ④信号检测 and 数据处理部分: 离子信号用法拉第盘接收, 然后用静电计检测信号, 最后用示波器采集信号并输入到计算机进行处理.

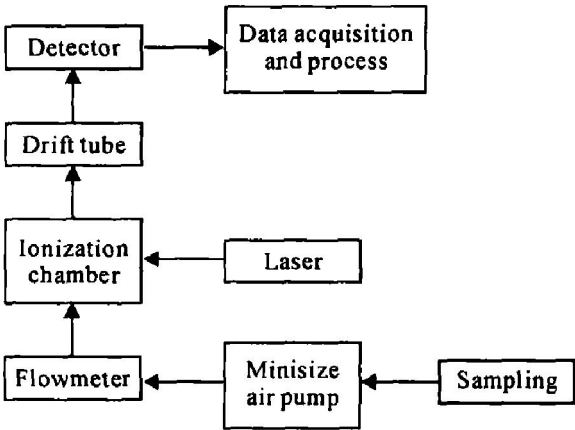


图 2 实验装置图

Fig.2 schematic diagram of experimental setup

3 离子迁移谱法在环境污染物检测中的应用

3.1 IMS 对苯系物和甲基叔丁基醚的测定

环境污染物中的苯及其衍生物是对人体具有致癌性的物质, 美国环保署 (USEPA) 制定的大气有毒污染物名单中把其列入优先控制的污染物. 甲基叔丁基醚 (MTBE) 被国外称为第三代石油化工品, 大量用于汽油添加剂, 具有致癌性, 因此需要对其进行检测.

用 IMS 研究混合物时, 由于二聚物含不同的分析物分子, 会减弱谱的分辨率, 而出现峰的重叠以及叠加峰. 德国光谱化学与应用化学研究所开发了毛细管束 (MCC) 与紫外灯电离离子迁移谱仪连用 (MCC-UV-IMS) 技术<sup>[4]</sup>, 实现了样品进入电离区的时间延迟, 从而减少分子内部电荷转移反应对信号的影响. 毛细管束和 IMS 连用不仅能进一步提高仪器的分辨率, 而且可以扩大 IMS 的应用范围. 用这种技术对苯系物的检测极限达到 ng/L<sup>[5]</sup>, 而如图 3 所示, 对空气中 MTBE 的检测极限已经达到 pg/L 的量级.

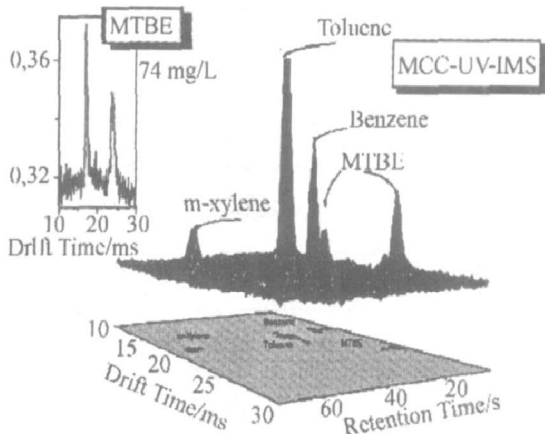


图 3 毛细管束与 UV-IMS 连用检测甲基叔丁基醚 (MTBE) 和苯、甲苯、二甲苯 (BTX) 混合物

Fig.3 3D-IMS-Chromatogram of a mixture of MTBE and BTX using UV-IMS<sup>[6]</sup>

3.2 对反-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯的测定

挥发性氯代烃是地下水中检出率较高的有机污染物, 同时也是饮用水氯气消毒的副产物, 而它对人体的危害也已经得到了 USEPA 等机构的认同.

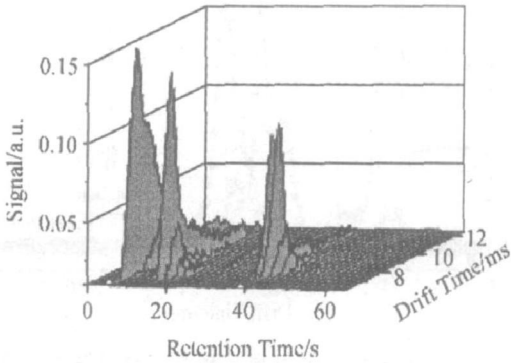


图 4 反-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯混合物的 3D 图

Fig.4 3D-plot of the mixture of trans-1,2-dichloroethene, trichloroethene and tetrachloroethene (MCC-UV-IMS)

Sielemann 等人用 MCC-UV-IMS 对反-1,2-二氯乙烯、三氯乙烯和四氯乙烯混合物进行检测,如图 4 所示,检测极限分别为:31 ng, 36 ng 和 59 ng<sup>[7]</sup>. 实验中毛细管束的理论塔板数为每米 5000 个.

### 3.3 IMS 检测全氟化碳类物

全氟化碳类物质(PFCs)是将碳氢化合物中的氢原子全部由氟原子替代而产生的一种类环状或直链状有机化合物,它们的全球变暖潜能比 CO<sub>2</sub> 或者 CH<sub>4</sub> 高出 3 个数量级,而且在大气中存在的寿命较长,因此选择合适的检测方法以控制它们的排放显得尤为重要. Schmidt 等人用 IMS 对 PFCs 进行了检测,得到了如图 5 所示迁移谱图<sup>[8]</sup>,检测极限达到 ng/l 量级.

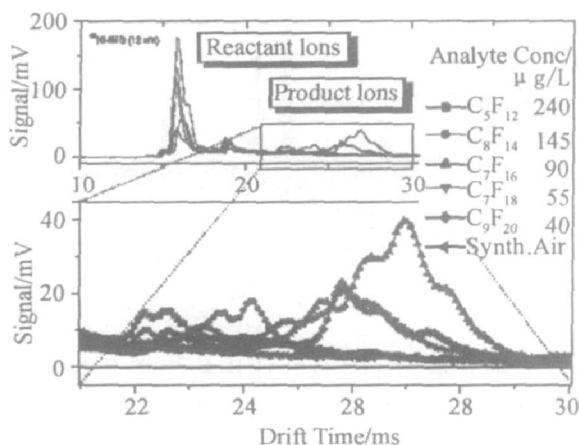


图 5 空气中全氟化碳类物质的迁移谱图

Fig. 5 Mobility spectra of selected perfluorocarbons in air

### 3.4 IMS 对醇类物质的检测

Karasek 等人在 1972 年验证了 IMS 检测乙醇

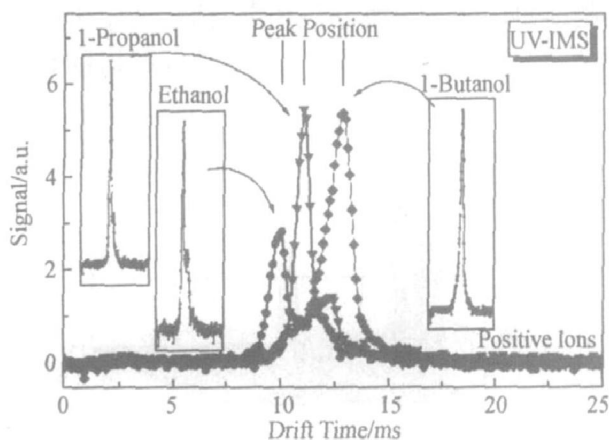


图 6 10.6 eV UV-IMS 电离乙醇 1-丙醇以及 1-丁醇的正离子 IMS 图

Fig. 6 Ion mobility spectra of the positive ions of ethanol, 1-propanol and 1-butanol measured using a 10.6 eV UV-IMS

的可行性<sup>[9]</sup>, 1995 年 Eiceman 等人再一次<sup>[10]</sup>, 同样是在 1995 年, 首次报道了 IMS 在生物学领域的应用(检测啤酒和酵母中的乙醇)<sup>[10]</sup>. Sielemann 等人用 10.6 eV 紫外灯作为电离源的 UV-IMS 法检测乙醇、1-丙醇以及 1-丁醇, 得到如图 6 所示的迁移谱图<sup>[11]</sup>.

### 3.5 IMS 对多环芳香族化合物(PAHs)的检测

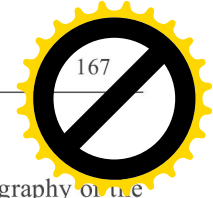
PAHs 是一类含有多个苯环的芳香族化合物, 是数量最多的一类致癌物, 而且是分布最广泛的环境致癌物. 汽车、飞机及各种机动车辆所排出的废气中和香烟的烟雾中均含有多种致癌性多环芳香烃; 露天焚烧(失火、烧荒)可以产生多种多环芳香烃致癌物; 烟熏、烘烤及焙焦的食品均可受到 PAHs 污染. 因此对 PAHs 的检测显得尤为重要. Young 等人用 IMS 激光解吸附电离 PAHs<sup>[12]</sup>, 检测极限低于 pg/L.

## 4 结 论

IMS 从过去应用范围比较窄, 发展到现在已经可以成功用于检测爆炸物、毒品、化学毒剂和环境污染物, 从过去大多用<sup>63</sup>Ni 作为电离源, 发展到用紫外灯(10.6 eV)、电晕或者局部放电、激光和表面离子化以及电喷射离子化等作为电离源, 显示了 IMS 的光辉前景. 本实验室设计制作的离子迁移谱仪使用 KrF 准分子激光作为电离源, 有效地增加了有机污染物的检测种类, 大大提高了 IMS 的选择性, 通过与其它环境污染物检测方法的结合, 将在环境保护和可持续发展中发挥重要作用.

### 参考文献:

- [1] Zhang L D, Wei J, Zhang B L, et al. A new analytical method for detecting atmosphere pollution laser mass spectrometry [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2000, 17: 211 (in Chinese)[章莲蒂, 魏杰, 张柏林, 等. 探测大气污染源的新方法—激光质谱法 [J]. 原子与分子物理学报, 2000, 17: 211]
- [2] Cohen M J, Karasek F W. Plasma chromatography—a new dimension for gas chromatography and mass spectrometry [J]. *J. Chromatogr. Sci.*, 1970, 8: 330
- [3] Kanu B, Hill H. Ion mobility spectrometry: recent developments and novel applications [J]. *Spectrometry techniques*, 2004, 20.
- [4] Li F, Xie Z, Schmidt H, et al. Ion mobility spectrometer for online monitoring of trace compounds [J]. *Spec-*



- [5] Sielemann S, Baumbach J I, Eiceman G A. Exploration of a multicapillary column for use in elevated speed chromatography [J]. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1997, 66: 225
- [6] Sielemann S, Xie Z, Schmidt H, *et al.* Determination of MTBE next to benzene, toluene and xylene within 90 s using GC/IMS with multi-capillary column [J]. *Int. J. Ion Mobility Spectrom.*, 2001, 4(2): 69
- [7] Sielemann S, Baumbach J I, Pilzecker P, *et al.* Detection of trans-1, 2-dichloroethene, trichloroethene and tetrachloroethene using multi-capillary columns coupled to ion mobility spectrometers with UV-ionisation sources [J]. *IJIMS*, 1999, 2(1): 15
- [8] Schmidt H, Baumbach J I, Klockow D. Detection of perfluorocarbons using ion mobility spectrometry [J]. *Anal. Chim. Acta Part B*, 2002, 57: 1563
- [9] Karasek F W, Kane D M. Plasma chromatography of the n-alkyl alcohols [J]. *J. Chromatogr. Sci.*, 1972, 10: 673
- [10] Kotiaho T, Lauritzen F R, Degn H, *et al.* Membrane inlet ion mobility spectrometry for on-line measurement of ethanol in beer and in yeast fermentation [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1995, 309: 317
- [11] Sielemann S, Baumbach J I, Schmidt H, *et al.* Detection of alcohols using UV-ion mobility spectrometers [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2001, 431: 293
- [12] Young D, Douglas K M, Eiceman G A, *et al.* Laser desorption-ionization of polycyclic aromatic hydrocarbons from glass surfaces with ion mobility spectrometry analysis [J]. *Anal. Chim. Acta*, 2002, 453: 231