

真空紫外灯电离源飞行时间质谱仪的研制及应用

王健¹, 胡永华^{*1}, 田振峰¹, 江爱兵¹, 张晓宇¹, 徐迎波¹, 王程辉¹, 潘洋²

(1. 烟草行业燃烧热解研究重点实验室和烟草化学安徽省重点实验室, 合肥 230088;

2. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 为了实时、在线分析卷烟烟气, 研制了一台采用真空紫外灯作电离源的光电离飞行时间质谱仪, 主要由真空系统、进样接口、光电离室、离子传输区、反射式飞行时间质量分析器和数据采集系统等组成; 采用甲苯标准气体对仪器的质量精度、分辨率、检出限和标准工作曲线等性能参数进行了测试; 同时考察了该质谱仪在卷烟主流烟气气相化学成分分析中的应用。结果表明: 质谱仪的质量精度优于 1.0×10^{-4} , 分辨率优于 2000, 对甲苯的定性检出限为 0.41 mg/m^3 , 标准工作曲线相关系数可达 0.9990; 质谱仪采用毛细管进样方式, 能够直接与商用吸烟机联用, 可实现在 2 s 内获得新鲜单口烟气气相化学成分的信息, 非常适合对卷烟烟气进行实时、在线分析。

关键词: 真空紫外灯; 光电离; 飞行时间质谱仪; 卷烟烟气; 在线分析

中图分类号: TH843 文献标识码: A 文章编号: 1000-0720(2016)10-1236-05

飞行时间质谱仪是当今最广泛使用的质谱仪之一, 拥有分析速度快、灵敏度高、分辨率高和理论质量检测无上限等一系列的优点^[1,2]。在对气体物质进行在线分析时, 飞行时间质谱仪通常采用化学电离、场致电离或单光子电离等软电离技术作为电离源^[3]。其中, 单光子电离技术是一种基于真空紫外光近阈值电离原理, 将电离能低于光子能量的样品分子直接电离为分子离子的软电离模式, 具有电离过程简单、分子离子丰度高和碎片离子少等特点^[3]。因此, 单光子电离源/飞行时间质谱仪非常适合于对卷烟烟气等不稳定的复杂体系进行在线和实时分析。已有文献建立了一种采用激光作电离光源的真空紫外单光子电离飞行时间质谱技术, 并在卷烟烟气和烟草热解产物的在线分析中得到了广泛应用^[4-6]。近年来, 本研究建立了采用同步辐射真空紫外单光子电离飞行时间质谱技术对卷烟烟气进行实时、在线的分析方法^[7-9]。但由于同步辐射是大科学实验装置, 无法在卷烟生产企业作为常规分析手段使用。真空紫外灯是一种具有体积小、价格低等优点的电离源, 灯内充以不同的

惰性气体, 可产生能量在 8 ~ 12 eV 之间的真空紫外光, 能将绝大多数有机化合物电离^[10,11]。因此, 研制一种采用真空紫外灯作为电离光源的单光子电离飞行时间质谱仪, 并将其应用于包括卷烟烟气在内的烟草分析研究中具有重要的意义和价值。

1 仪器的结构

所研制的真空紫外光电离飞行时间质谱仪整体结构如图 1 所示, 主要包括进样接口、光电离室、离子传输区、反射式飞行时间质量分析器和数据采集系统等。其中, 光电离室的真空度约为 1Pa, 由一台抽速为 8L/s 的旋叶泵 (VDN301, 宁波爱发科真空技术公司) 串接一台抽速为 110L/s 型分子泵 (FF-160/100, 北京中科科仪公司) 来维持; 反射式飞行时间质量分析器的真空度约为 2×10^{-4} Pa, 由一台抽速为 8L/s 的旋叶泵 (VDN301, 宁波爱发科真空技术公司) 串接一台抽速为 600L/s 的分子泵 (TMP600C, 德国 Oerlikon 公司) 来维持。在研制过程, 利用 SIMION 软件模拟, 获得离子传输系统和飞行时间质谱仪的理论尺寸和电压, 为仪器的设计提供理论基础^[12]。

收稿日期: 2016-05-12

基金项目: 安徽中烟工业有限责任公司博士后科研项目 (2015101) 和安徽中烟工业有限责任公司科技计划项目 (2016116) 资助

1.1 进样接口

进样接口是质谱仪与外界相连接的部分,选择内径和长度分别为 $150\ \mu\text{m}$ 和 $100\ \text{cm}$ 的加热石英毛细管(郑州英诺高科公司)将待分析气体直接引入质谱光电离室。其中,毛细管参数的选择与分子泵的抽速协调,确保电离室内的真空度满足要求。

1.2 光电离室

光电离室主要由电离光源、排斥极板、聚焦极板、漏勺和真空抽气口组成。电离光源为市售真空紫外氙灯(PKS106L,德国 Heraeus 公司),光子能量为 $10.6\ \text{eV}$ 。该能量下能够将卷烟烟气中大多数有机化合物电离,而空气中的主要成分,如 N_2 (电离能: $15.58\ \text{eV}$)、 O_2 (电离能: $12.07\ \text{eV}$)等因电离能较高不能被电离,从而极大减少了空气本底对待分析烟气成分带来的干扰;离子排斥极板和聚焦极板均为中心开有圆孔的不锈钢圆片,两极板间距为 $10\ \text{mm}$,所加电压分别为 $+10\ \text{V}$ 和 $+1\ \text{V}$,其中

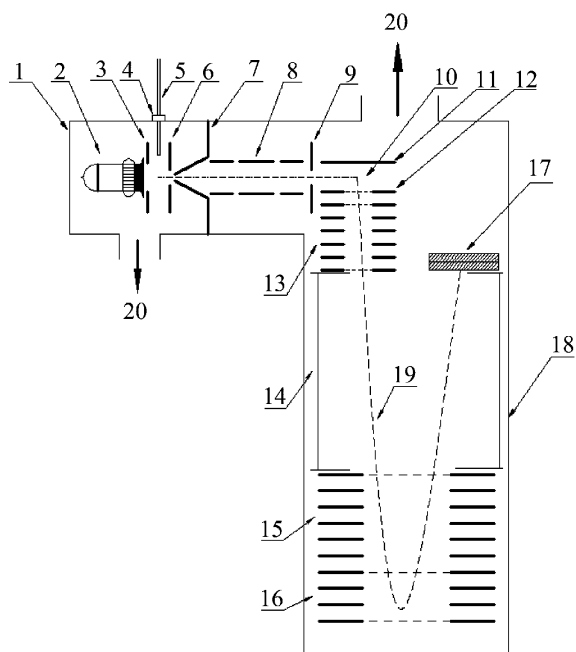


图 1 真空紫外灯电离源飞行时间质谱仪整体结构示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the overall structure of vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectrometer

1 - 光电离室; 2 - 真空紫外灯; 3 - 排斥极板; 4 - 进样接口; 5 - 石英毛细管; 6 - 聚焦极板; 7 - 漏勺; 8 - 离子透镜; 9 - 狭缝; 10 - 双脉冲引出区; 11 - 正脉冲极板; 12 - 负脉冲极板; 13 - 加速区; 14 - 无场飞行区; 15 - 一级反射区; 16 - 二级反射区; 17 - 检测器; 18 - 质谱腔体; 19 - 离子飞行轨迹; 20 - 真空抽气口

离子聚焦极板的作用是将被电离中性分子所形成的离子束聚焦;漏勺为镍质圆锥体,其锥尖孔径为 $2.0\ \text{mm}$ 。测量时,待测样品由真空负压经毛细管引入排斥极板和聚焦极板之间被真空紫外灯电离,产生的离子由排斥极板加速,被聚焦极板聚焦形成离子束经漏勺进入离子传输区中,未被电离的气体分子由真空泵抽走。

1.3 离子传输区

离子传输区由离子透镜和狭缝组成。离子透镜由三段不锈钢圆筒组成,其中中间圆筒所加电压为 $-100\ \text{V}$,两端圆筒所加电压均为 $-10\ \text{V}$,其主要功能是离子传输和将离子聚焦到飞行时间质量分析器前端的狭缝中。采用狭缝传输离子有利于减少离子的发散,提高仪器的分辨率。

1.4 飞行时间质量分析器

飞行时间质量分析器为垂直加速反射式结构,包括离子双脉冲引出区、加速区、无场飞行区、反射区、微通道检测器(MCP)和真空抽气口等部分。离子双脉冲引出区由两块平行电极板组成,上下两极板上分别加有脉冲电压 $+350\ \text{V}$ 和 $-350\ \text{V}$,脉冲宽度 $5\ \mu\text{s}$,频率 $20000\ \text{Hz}$;加速区由多块平行的电极板组成,加速电压为 $-2500\ \text{V}$;无场飞行区总长度为 $588\ \text{mm}$,离子在该区内匀速飞行;反射区分为一级反射区和二级反射区两部分;MCP 检测器(北方夜视科技集团有限公司)由 2 片直径和厚度分别为 $50\ \text{mm}$ 和 $0.7\ \text{mm}$ 的圆形微通道板串接而成,微通道孔径为 $25\ \mu\text{m}$,通道间距为 $15\ \mu\text{m}$,斜切角为 7° ,当离子撞击到微通道板串上后产生的电流信号由数据采集系统采集记录并存入电脑中。

1.5 数据采集系统

数据采集系统主要由脉冲/延时发生器、放大器、数据采集卡和计算机组成。在样品分析过程中,离子束以脉冲的形式被 MCP 检测器检测到。当从电离室中释放出的离子到达飞行时间质量分析器的离子双脉冲引出区时,激发脉冲/延时发生器产生三路 TTL 触发信号,其中的两路信号分别传给离子双脉冲引出区中的上下两个极板,触发等宽度的高压脉冲,使水平进入的离子开始做垂直加速运动;另一路信号传给数据采集卡,给定飞行时间的起点。离子在经加速电场、无场飞行区和反射电场调节动能及补偿能量后到达 MCP 检测器。由于每次只有一种相同质荷比的离子到达 MCP 检测器,检测器只能检测到微弱的离子信号,为此采用一个增益为 20 倍、带宽 $10\sim 350\ \text{MHz}$ 的 VT120C 放大器(美国 ORTEC 公司)将 MCP 检测器产生的

离子电流信号放大,输入 P7888 超快数据采集卡 (德国 Fast ComTech 公司) 终端,用来记录飞行时

间的终点,最后通过计算机获得质谱图,整个数据采集过程如图 2 所示。

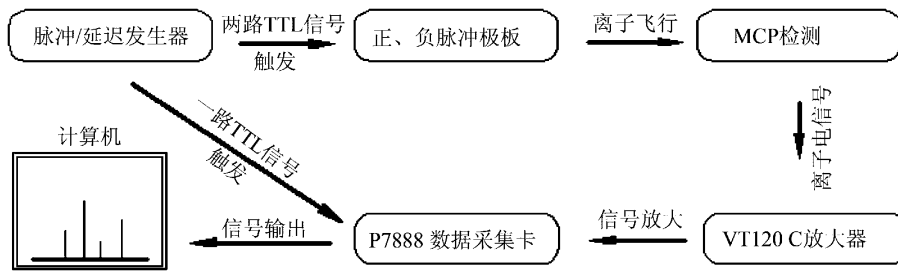


图 2 质谱仪的数据采集系统简图

Fig. 2 Schematic diagram of data acquisition system of mass spectrometer

2 仪器的性能指标测试

利用甲苯标准气体对仪器的性能指标测试。图 3 为实验装置示意图,主要由标准气体钢瓶、减压阀、气体质量流量控制计、三通管和吸收瓶组成,各组件之间通过聚四氟乙烯管连接。实验时,打开钢瓶阀门,通过减压阀和气体质量流量控制计调节标准气体的流量为 1050 mL/min (35 mL/2s),甲苯标准气体经与三通管侧壁相连的加热石英毛细管 (加热套温度为 200°C),由质谱内的真空负压产生的吸力而引入到质谱的光电离腔体中,当气体流量达到设定流量并稳定后,启动质谱仪进行采样分析;为避免尾气对环境造成污染,采用二乙基羟胺吸收液对其中的甲苯进行吸收。

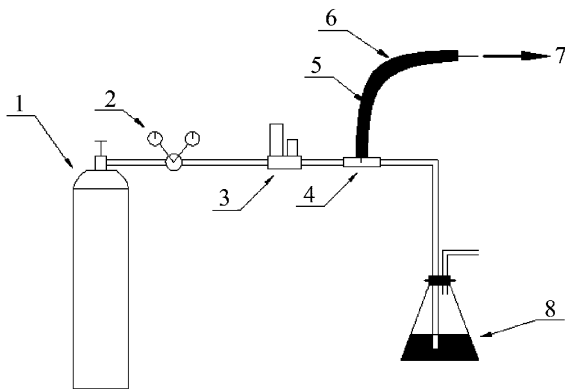


图 3 甲苯标准气体分析实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental device for the analysis of toluene standard gas

1 - 标准气体钢瓶; 2 - 减压阀; 3 - 质量流量控制计; 4 - 三通管; 5 - 石英毛细管; 6 - 加热套; 7 - 接质谱进样口; 8 - 二乙基羟胺吸收液

图 4 是浓度为 4.1 mg/m³ 甲苯标准气体采样 1 s 时的光电离质谱图,从中可以看出质谱图中仅在 m/z (质荷比) 位于 92.1294 处出现了 1 个质谱峰,即甲苯的质谱峰,所以待测物质通过光电离以

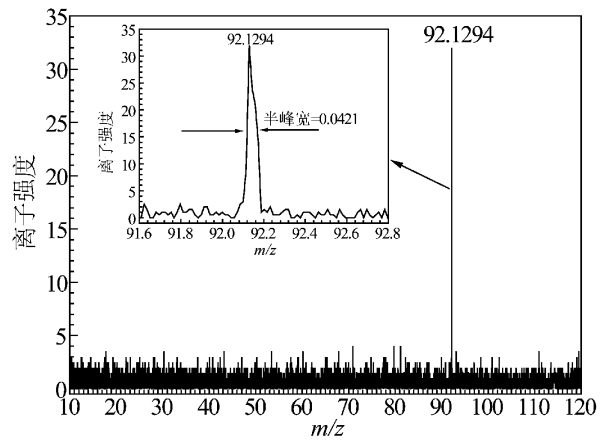


图 4 浓度为 1ppm 的甲苯标准气体采样 1 s 时的光电离质谱图

Fig. 4 Photoionization mass spectrum of 1ppm toluene standard gas when sampling for 1 second

分子离子峰出现,基本不会产生碎片离子峰。根据甲苯分子离子的理论质量 (92.1384) 和本实验所获得的实测质量 (92.1294),可知本质谱仪的质量精度优于 1×10^{-4} 。而根据甲苯质谱峰在 1/2 峰高处宽度,即半峰宽 (0.0421),由分辨率的计算公式 (分辨率 = 质量数/半峰宽)^[1],可获得本质谱仪的分辨率优于 2000,该数值与文献^[5]中所报道的同类质谱仪的分辨率 (小于 800) 相比有较大提升。从图 4 还可知甲苯的信号强度和平均本底噪音信号强度分别为 32 和 2,得出其信噪比 (S/N) 为 16:1,进而可推算出本质谱仪对甲苯的定性检出限优于 100ppb。此外,为了测试仪器的定量检出效果,按上述方法,分别对甲苯浓度为 4.1, 24.6, 82.1, 254.6 和 402.5 mg/m³ 的标准气体连续进行了 5 次重复测试,每次采谱 2 s,并以 5 次测试的平均质谱峰面积对标准气体浓度作图,获得了甲苯的标准工作曲线,其相关系数 (R²) 可达 0.9990,显示了本质谱仪良好的定量效果。

3 在单口卷烟主流烟气的相成分在线分析中的应用

实验卷烟为一种国产烤烟型卷烟,其盒标焦油量、烟气烟碱量和一氧化碳量分别为: 10, 1.0 和 10 mg。采用商用 LMI 型单通道吸烟机(德国 Borgwaldt 公司)抽吸卷烟,为实现对新鲜单口卷烟烟气相成分进行在线和实时分析,在吸烟机的原始卷烟插入端口处设置了一个三通管,三通管的一个端口与可插入卷烟烟支的卷烟夹持器相连通,另一个端口与吸烟机的原始卷烟插入端口相连通,再有一个端口与取样石英毛细管(加热温度为 200°C)相连,实验装置示意图如图 5 所示。

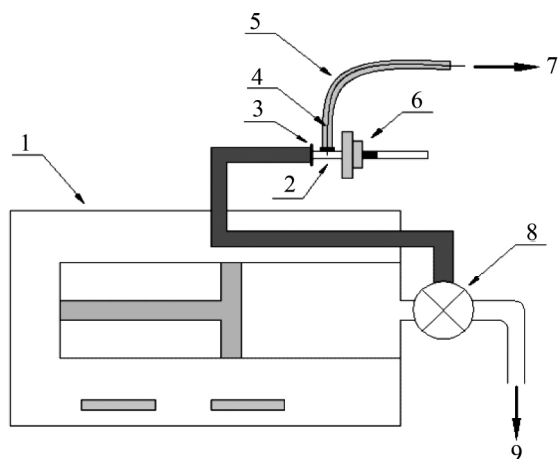


图 5 卷烟主流烟气的相成分在线分析装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the experimental device for on-line analysis of the gas-phase components in mainstream cigarette smoke

1 - 吸烟机; 2 - 三通管; 3 - 原始卷烟插入端口; 4 - 石英毛细管; 5 - 加热套; 6 - 卷烟及卷烟夹持器; 7 - 连接质谱进样口; 8 - 三通阀; 9 - 烟气排出口

吸烟机的抽吸参数设定为: 每口抽吸 2 s, 抽吸间隔 28 s, 抽吸体积 35 mL。质谱分析从卷烟抽吸时开始进行, 抽吸结束立即停止。另外, 为了消除上一口烟气的残留对下一口测定结果的影响, 实验过程中, 采用 Mitschke 等人^[4]的方法, 即当第一口烟气抽吸完毕后, 将卷烟烟支从卷烟夹持器中拔出, 让吸烟机进行一次空吸, 同时采集空吸时的烟气信号, 待下一口烟气抽吸前 2 s 时再将卷烟烟支插入夹持器中, 继续抽吸, 即可实现在国际标准抽吸模式下对单口烟气进行逐口实时分析。

图 6 给出了卷烟主流烟气的相成分的光电离质谱图, 从中可以看出, 卷烟烟气的相成分的质谱峰主要集中在质量数为 100 的范围内。这些质谱峰主要包括 NO、不饱和烃类、醛酮类、和杂环

类等多种类型化合物, 其定性分析结果在前期的研究中已经作了详细的报道^[9]。实验结果发现, 单口卷烟主流烟气的相成分含量(重复测定 5 支卷烟的平均值)随抽吸口数的增加, 表现出 3 种类型的变化趋势。第一种类型以 $m/z = 58$ 的组分为代表, 从第一口到最后一口, 相对含量随抽吸口数的增加呈现出逐渐升高的趋势; 第二种类型以 $m/z = 40$ 的组分为代表, 第一口的含量显著高于第二口, 然后随抽吸口数的增加而逐渐上升; 第三种类型以 $m/z = 68$ 的组分为代表, 第一口含量稍高于第二口, 从第三口开始, 随着抽吸口数的增加含量逐渐上升。这一观察结果与 Mitschke 等^[4]采用激光真空紫外光电离飞行时间质谱技术在线分析卷烟烟气时的报道结果完全一致。

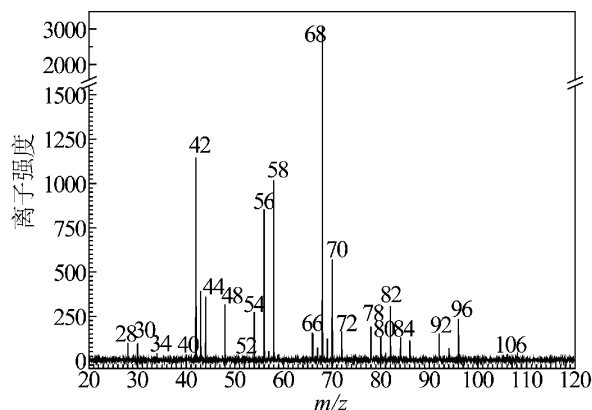


图 6 卷烟主流烟气的相成分的光电离质谱图

Fig. 6 Photoionization mass spectrum of the gas-phase components in mainstream cigarette smoke

4 结论

研制了一台真空紫外灯电离源飞行时间质谱仪, 相比国内研发的同等级质谱仪, 分辨率有较大提升, 且具有灵敏度高、定量准确等优点, 适合于在整个烟草行业推广使用。

初步建立了运用该质谱仪结合商用吸烟机对单口卷烟烟气进行实时、在线研究的分析方法, 该方法无需任何前处理过程, 烟气从产生到完成分析只需要秒量级的时间, 可为进一步深入研究新鲜的卷烟烟气和烟草燃烧、热解产物提供新的技术支撑。

参考文献

- [1] Mamyrin B A. Int J Mass Spectrom, 2001, 206(3): 251
- [2] Welthagen W, Schnelle-Kreis J, Zimmermann R. J Chromatogr A, 2003, 1019(1-2): 233
- [3] Mühlberger F, Saraji-Bozorgzad M, Gonin M, et al.

- Anal Chem ,2007 ,79(21) : 8118
- [4] Mitschke S , Adam T , Streibel T , *et al.* Anal Chem , 2005 , 77(8) : 2288
- [5] Mühlberger F , Streibel T , Wieser J , *et al.* Anal Chem , 2005 , 77(8) , 7408
- [6] Adam T , Streibel T , Mitschke S , *et al.* J Anal Appl Pyrolysis , 2005 , 74(1 - 2) : 454
- [7] 王程辉, 胡永华, 王健, 等. 烟草科技, 2011 , 293 (12) : 26
- [8] 宁敏, 胡永华, 徐迎波, 等. 中国烟草学报, 2013 , 19 (4) : 11
- [9] Pan Y , Hu Y H , Wang J , *et al.* Anal Chem , 2013 , 85(24) : 11993
- [10] 侯可勇, 董璨, 王俊德, 等. 化学进展, 2007 , 19(2/3) : 385
- [11] Mühlberger F , Wieser J , Morozov A , *et al.* Anal Chem , 2005 , 77(7) : 2218
- [12] 周忠岳. 宽压力层流预混火焰实验平台研制. 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2012.

Development of vacuum ultraviolet lamp ionization source time-of-flight mass spectrometry and its applications

WANG Jian¹ , HU Yong-hua^{* 1} , TIAN Zhen-feng¹ , JIANG Ai-bing¹ , ZHANG Xiao-yu¹ , XU Ying-bo¹ , WANG Cheng-hui¹ and PAN Yang² (1. Key Laboratory of Combustion and Pyrolysis and Key Laboratory of Tobacco Chemistry of Anhui Province , Hefei 2300881; 2. National Synchrotron Radiation Laboratory , University of Science and Technology of China , Hefei 230029) , Fenxi Shiyanshi 2016 , 35(10) : 1236 ~ 1240

Abstract: In order to analyze the components in cigarette smoke on real-time and on-line basis , a vacuum ultraviolet lamp ionization source time-of-flight mass spectrometry was developed. The instrument is mainly composed of vacuum system , sampling interface , photoionization chamber , ion transport area , reflection time-of-flight mass analyzer and data acquisition system. The performance parameters of the instrument , such as mass accuracy , mass resolution , detection limit and standard working curve , were tested using toluene standard gas. At the same time , application of the instrument for on-line analysis of the gas-phase components in mainstream cigarette was explored. The results show that: ① the mass accuracy of the instrument is better than 1.0×10^{-4} , mass resolution is higher than 2000 , the limit of detection for toluene is 0.41 mg/m^3 , and The correlation coefficient (R^2) of the standard working curve can reach 0.9990. ② The mass spectrometer can be directly connected with commercial smoking machine by using the heating capillary sampling method , and achieve research information of fresh cigarette smoke from each single puff within 2 seconds. Therefore , it is very suitable for real-time and on-line analysis of cigarette smoke.

Keywords: Vacuum ultraviolet lamp; Photoionization; Time-of-flight mass spectrometer; Cigarette smoke; On-line analysis