

Ion Mobility Spectrometry

离子迁移谱

(第2版)

[美] Gary A. Eiceman & Zeev Karpas 著

郭成海 曹树亚 译



国防工业出版社

National Defense Industry Press

离子迁移谱

Ion Mobility Spectrometry

(第2版)

[美] Gary A. Eiceman & Zeev Karpas 著

郭成海 曹树亚 译

参 译 杨 柳 赵 将 温红宇

秦墨林 徐建洁 邵晟宇

校 对 张国胜 潘 勇

国防工业出版社

· 北京 ·

著作权合同登记 图字:军-2010-059

图书在版编目(CIP)数据

离子迁移谱:第2版/(美)埃森门(Eiceman, G. A.)等著;郭成海,曹树亚译. —北京:国防工业出版社,2010.7

书名原文:Ion Mobility Spectrometry

ISBN 978-7-118-06985-3

I. ①离... II. ①埃... ②郭... ③曹... III. ①离子迁移率 IV. ①0461.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第127009号

Translation from the English language edition:

Ion Mobility Spectrometry by Gary A. Eiceman and Zeev Karpas.

Copyright © 2005 CRC Press. Taylor & Francis Group.

All Rights Reserved.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press,
part of Taylor & Francis Group LLC.

版权所有,侵权必究。

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路23号 邮政编码100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 印张 19½ 字数 361 千字

2010年7月第2版第1次印刷 印数 1—3000册 定价 49.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

原版前言

自从 10 多年前“Ion Mobility Spectrometry (离子迁移谱)”这部专著的第 1 版出版以来,人们对这项技术的认识、基本理解和运用都发生了很大的变化。事实上在十多年前 IMS 是不被认可的,因此有必要对该专著第 1 版的内容进行修改和扩充,以便涵盖这些年 IMS 技术在多方面的发展和进步。这些进步的方面包括基本技术、计算机(或芯片)运算能力、气相离子化学的理论模型和应用的发展,应用方面最显著的发展是由于应对国际恐怖主义活动的上升导致的对爆炸物、有毒化合物和致病细菌检测器的大量需求。该领域一个较大的技术创新无疑是将强弱电场结合起来对不同迁移率离子进行区分的场离子谱的设计。这项技术以及其他方面的技术发展直接导致了漂移管的微型化。基于固定电场中离子偏转的离子迁移传感器也已在市场上出现。为了避免那些麻烦的规章制度方面的限制,替代可靠的标准辐射源的其他一些电离源也进行了研究和开发。离子迁移谱仪与色谱方法的联用已实现商业化并成为常规的分析手段,这使两种技术的性能同时得到改善并拓展了它们的应用范围。在过去的 10 多年里,计算机(或芯片)运算能力的提高极大地改进了数据的采集和处理及对分析结果的解析和表达能力。现在,人们对作为离子迁移谱仪响应基础的气相离子化学反应的基本原理有了更深入的理解,这为制造商和用户避免早期的仪器存在的困扰人们的问题和制约 IMS 被人们接受的问题提供了解决的思路和办法。除了传统的违禁品(毒品和爆炸物)及化学战剂的检测以外,IMS 技术在医疗、生物、环境和工业方面一些全新的、令人激动的应用也已进行了探索和研究。目前,商业化情况的一个显著特点是仪器制造商数量的增加,从口袋大小的袖珍式仪器到对人员进行扫描的检测门,这些公司已制造了多种基于 IMS 技术的仪器投向市场。

本书现版向读者介绍了在所有这些方面 IMS 技术的创新及其应用领域的迅速扩展。在本书的第 1 部分介绍了 IMS 的发展历史、理论和基本的化学原理。在第 1 章中,更详细地介绍了 IMS 技术从 19 世纪到现在的发展历史和演变过程。在第 2 章中,讲述了离子在电场中运动的理论并增加了强电场对离子运动的影响这部分内容。在第 3 章中,讨论了决定 IMS 信号响应的物理和化学问题。在本书的第 2 部分第 4 章中对 IMS 技术进行了详细的讨论,包括对采样方法、各种漂移管及

数据分析和显示的现代方法都做了全面介绍。第5章介绍了IMS与色谱或质谱的联用技术。第3部分讨论的是IMS技术的应用。第6章介绍的是IMS在司法、军事和反恐方面的传统应用,如爆炸物、毒品和化学毒剂的检测及其他司法应用。IMS在医疗和生物方面的全新的应用,以及在微生物和生物试剂检测方面的发展在第7章中进行了讨论。第8章和第9章主要讨论IMS技术在工业、环境和其他特殊方面的应用。

本书是该领域的专家了解IMS技术最新发展状况的综述性的资料,也可为有关研究人员、工程师和学生对该技术有一个全面而又简要的整体了解提供参考。我们也希望该书能成为对IMS感兴趣者、相关领域的学生了解IMS分析技术的有益的导论和阅读指南。

Gary A. Eiceman
Zeev Karpas

译者的话

离子迁移谱(IMS)技术是20世纪60年代末70年代初发展起来的一种微量化学物质分析技术,早期也称为等离子色谱。IMS的研究涉及到原理、方法和仪器装置等多个方面的内容。离子迁移谱技术原理的最基本问题是气相分子-离子的反应、电场中离子的迁移率和根据迁移率的差异进行离子的分离和测定。在技术或方法上,除了传统的离子迁移谱(时间分离谱)以外,还先后出现了开放气路式离子迁移谱(空间分离谱)和场离子谱等多种方法或技术。离子迁移谱也可以称为“常压质谱”。但与质谱相比,IMS技术的原理和方法相对简单得多,适合现场快速检测或分析,即可用于气体样品的检测,也可用于液体样品的分析。其仪器可制成便携式并具有可靠性高、成本低廉的优势。

IMS分析检测技术在许多领域都有广泛的应用,特别是在化学毒剂(CWAS)、爆炸物和毒品的检测方面的应用已达到相当高的水平。美欧一些国家的主流防化侦察报警装备主要都是基于IMS原理的仪器。例如,仅化学毒剂检测器(CAM)目前就有超过60000部装配在世界各地的部队中。现在,IMS原理的化学检测仪器也是欧美国家反恐应急准备的首选器材。另外IMS技术在司法鉴定、环境监测、肉类食品新鲜度的测定、临床医疗诊断、细菌和生物大分子的分析方面也都显示了十分诱人的应用前景。目前,IMS已成为全世界最常用的快速检测技术。

《离子迁移谱》(第2版)从基本理论、技术和应用三大方面全面介绍了IMS技术的最新发展。本书作者Gary A. Eiceman博士是美国新墨西哥州立大学化学和生物系的一名教授,也是国家研究委员会的高级成员,在离子迁移谱技术的研究方面具有很高的国际权威性。在本书中,作者对《离子迁移谱》第1版自1994年出版以来10年期间的最新成果进行了综述。我们翻译本书是希望能够对我国正在兴起的离子迁移谱技术的研究和应用起到一定的推动作用。另外,我们更期待在经过一定阶段的研发之后,也能像在一些发达国家一样,使离子迁移谱技术在我国形成仪器的商业化和产业化。若能如此,这种具有高附加值的高新技术产业也将会对我国经济的持续发展做出积极的贡献。

本书的翻译和出版得到了总装备部“1153”人才工程专项经费以及总装备部装备科技译著出版基金的资助,也得到防化研究院和第四研究所机关、领导和许多同事的支持与帮助,在此一并表示感谢。

在翻译本书的过程中,我们也发现了原书的一些可能是打印或排版造成的错误,有的进行了更正,还有些地方(未必是错误)根据译者的理解加了译注。但由于译者英语水平、表达能力和专业知识所限,一定存在不少的翻译和理解方面的错误,敬请读者批评指正。

译者

2010年5月于北京

作者简介

Gary A. Eiceman 博士 是位于 Las Cruces 的新墨西哥州立大学化学和生物系的一名教授。1974 年,他在宾夕法尼亚州西部切斯特州立学院(现在的西部切斯特大学)获得化学学士学位,1978 年在位于 Boulder 的科罗拉多大学在 H. F. Walton 教授的指导下获得理学博士学位。此后,1978 年—1980 年,他又在加拿大安大略省的沃特卢大学跟随 F. W. Karasek 教授从事博士后研究工作。从 1980 年到新墨西哥州立大学任教以来,Eiceman 博士就成为国家研究委员会的高级成员并于 1987 年—1988 年担任(位于美国马里兰州)马里兰试验场的美国军方化学研究、发展和工程中心的高级研究人员。他曾与 C. L. P. Thomas 博士一起在曼彻斯特大学科学技术研究所(1995 年),并与 Jorg Baumbach 博士在德国多特蒙德光谱测量研究所(2003 年)一起进行过研讨和交流。Eiceman 博士已进行过 170 次的授课或演讲,撰写或合作撰写过 150 篇研究论文、章节或综述。他现在的研究兴趣涉及 IMS 野外分析仪器的的发展、常压条件下分子—离子之间的化学反应、微分离离子迁移谱和有害有机物的环境分析化学。他曾在能源部、环保署、国立职业安全与健康研究所及国家航空和宇宙航行局的同行评议委员会(peer review committees for the DOE, EPA, NIOSH, and NASA)供职。他是 Talanta 杂志的编委和国际离子迁移谱学会的创立者,并在 1992 年主持了第一届国际离子迁移谱学术讨论会。作为 10 多家公司或代理的顾问,Eiceman 博士定期给本科生和研究生讲授定量分析、分离科学和化学仪器课程,并于 2004 年在新墨西哥州立大学获得 Westhafter 奖和大学研究委员会奖。他与妻子玛丽和女儿阿比盖尔一起生活在 Las Cruces。

Zeev Karpas 博士 在耶路撒冷希伯来大学获得理学学士和硕士学位,1976 年又从以色列 Rehovot 的魏斯曼科学研究所获得理学博士学位。此后,他又在加州 Pasadena 的加利福尼亚技术研究所和喷气推进实验室做了两年博士后研究工作。回到以色列后,Karpas 博士进入内盖夫原子能研究中心成为一名研究人员并最终成为分析化学部的主任(1989—1992)。1984 年—1985 年,他在位于马里兰州 Gaithersburg 城的国家标准局(现在的国家科学技术研究所)度过了他的休假年。1992 年—1993 年在新墨西哥州立大学度过了他的另一次休假年。在这里,他致力研究大气压条件下的电离过程,并与 Eiceman 博士合作完成了“离子迁移谱

(Ion Mobility Spectrometry) 技术”这部专著并于 1993 年由 CRC 出版社出版。从 1994 年开始, Karpas 博士涉足用 ICPMS(离子校验加减子程序)进行微量分析和放射—毒物学的研究。他是 Q - Scent (股份)有限公司的创办人之一。Q - Scent 是致力于发展 IMS 技术在医疗诊断方面的应用的一家以色列公司。Karpas 博士从其研究生课题研究开始就对气相离子化学领域的问题,特别是离子迁移谱的技术、理论和应用产生了浓厚的兴趣。

目 录

第 1 部分 离子迁移谱的发展史、理论和基本原理

第 1 章 离子迁移谱技术简介	2
1.1 基础知识	2
1.1.1 离子迁移谱的定义	2
1.1.2 对离子在迁移谱仪中进行的过程的描述	2
1.1.3 气体正离子的生成	4
1.1.4 气体负离子的生成	5
1.1.5 离子的分离和迁移率的测定	5
1.2 大气压条件下气体中离子的研究	7
1.2.1 发现和创新时期(1850 - 1938)	7
1.2.2 基础研究时期(1948—1970)	10
1.2.2.1 对高压和常压空气中离子研究兴趣的再现	11
1.2.2.2 在弱电场条件下用迁移率表征离子的漂移管	11
1.3 IMS 技术作为一种分析方法的早期发展(1970—1990)	16
1.3.1 F. W. Karasek 将 IMS 用于化学分析的研究	16
1.3.2 IMS 在军事和公共安全检测方面的研究进展	18
1.3.3 快速响应的气密漂移管	21
1.4 现代离子迁移谱分析技术	21
1.4.1 化学毒剂检测	22
1.4.2 炸药的检测	22
1.4.3 毒品的检测	22
1.4.4 离子迁移谱专著	22
1.4.5 不对称场离子迁移谱	23
1.4.6 IMS 学会和国际学术会议	23
1.4.7 挥发性有机物分析仪	24
1.4.8 离子迁移谱仪在生物分子测试方面的应用	24
1.5 IMS 的现状和未来发展趋势	25

1.5.1 谱图库的建立和离子迁移谱仪的标准化	25
1.5.2 仪器的商业化	25
1.5.3 公司商业化运作的发展情况	26
1.5.4 应用情况	28
参考文献	28
第2章 气相离子的迁移	35
2.1 概述	35
2.2 离子在气体中的低速运动	35
2.2.1 气相离子的扩散	36
2.2.2 电场对离子运动的作用	36
2.2.3 气体密度对离子运动的影响	37
2.3 离子与中性气体分子的相互作用模型	38
2.3.1 迁移率方程	39
2.3.2 刚性球模型	40
2.3.3 极化极限模型	41
2.3.4 12,4 硬核势能模型	42
2.4 模型和实验验证	42
2.4.1 引言	42
2.4.2 同系物系列离子半径	43
2.4.3 实验测定的同系物系列离子的迁移率及其与离子质量的关系	44
2.4.4 实验测定的同系物系列离子的迁移率及其与温度的关系	46
2.4.4.1 实验结果	46
2.4.4.2 温度和漂移气体的影响效果	48
2.4.4.3 温度和漂移气对 K_0 影响的综合效应	51
2.4.5 一种简单的 Gedanken 实验	52
2.4.6 通过改变漂移气改善离子峰的分辨率	53
2.5 迁移率与电场强度的关系	53
参考文献	59
附录 A 迁移率计算值受所选参数的影响情况	63
绪言	63
A1 a^* 的选择	63
A2 r_m 和 z 的选择	66
A3 n 的选择	68
A4 参数选择的分析总结	69

第3章 离子迁移谱仪中的气相离子反应	70
3.1 气相离子反应概述	70
3.2 常压下的气相离子反应	71
3.2.1 反应离子的生成	71
3.2.1.1 正反应离子的生成	71
3.2.1.2 负反应离子的形成	74
3.2.2 产物离子的形成	77
3.2.2.1 正产物离子的生成反应	77
3.2.2.2 负产物离子的生成反应	80
3.3 分析上的气相离子反应	80
3.3.1 定量响应方面的问题	81
3.3.1.1 样品浓度对信号响应的影响	81
3.3.1.2 检测限	83
3.3.1.3 重复性、稳定性和线性范围	85
3.3.2 实验参数对离子迁移谱的影响	89
3.3.2.1 温湿度的影响	89
3.3.2.2 气体试剂的选用和新反应离子的产生	91
3.4 离子迁移谱的解析	94
3.4.1 离子迁移谱的生成过程概述	94
3.4.1.1 高稳定性的离子	95
3.4.1.2 低稳定性的离子	95
3.4.1.3 中等稳定性的离子	96
3.4.2 对混合物的响应	96
3.4.3 利用离子迁移谱鉴定化合物	97
3.5 结束语	98
参考文献	98

第2部分 离子迁移谱技术

第4章 离子迁移谱仪的漂移管	104
4.1 引言	104
4.2 进样系统和样品的引入	105
4.2.1 总体设计方面的考虑	105
4.2.2 气体试剂	106
4.2.3 气体、蒸气和环境空气	109

4.2.3.1	采用分离膜的进样系统	110
4.2.3.2	样品气体的指数稀释和动态稀释	111
4.2.3.3	环境空气样品的预浓缩	112
4.2.3.4	腐蚀性气体	113
4.2.4	液体样品	114
4.2.4.1	液体样品的喷雾进样和电喷雾电离	114
4.2.4.2	固相微萃取	115
4.2.4.3	半渗透膜	115
4.2.5	固体样品	116
4.2.5.1	样品的加热气化	116
4.2.5.2	样品的激光加热气化或蒸发	117
4.3	电离源	118
4.3.1	放射源—镍、镅和氚	119
4.3.2	电晕放电电离	119
4.3.3	光致电离:放电管和激光	120
4.3.4	表面电离	122
4.3.5	电喷雾电离	123
4.3.6	基体辅助激光解吸电离	123
4.3.7	火焰电离	124
4.4	漂移管	125
4.4.1	传统的线性电场漂移管	125
4.4.1.1	漂移管的结构与设计	125
4.4.1.2	载气和漂移气	127
4.4.1.3	漂移管内的电场	129
4.4.1.4	离子栅门	131
4.4.2	强不对称场或微分离离子迁移谱仪	133
4.4.2.1	圆筒形的不对称场离子迁移谱仪	136
4.4.2.2	平板形微分迁移谱	137
4.4.3	漂移管的其他设计形式	138
4.4.3.1	吸气器式分析仪的设计	138
4.4.3.2	传统漂移管的平板形设计	139
4.4.3.3	其他类型的漂移管	140
4.4.4	微型漂移管	141
4.5	离子信号的检测、处理、分析和显示	142
4.5.1	检测器件和检测方法	142

4.5.2	信号的采集和处理	143
4.5.3	谱图分析	144
4.5.4	信号的显示方式	144
4.6	漂移管制作材料的选择	146
4.6.1	导电材料的选择	147
4.6.2	绝缘材料的选择	148
4.6.3	其他材料的选择	149
4.7	结语	149
	参考文献	150
第5章	IMS 与其他分析技术的联用	163
5.1	IMS 与其他分析技术的联用简介	163
5.2	气相色谱与 IMS 的联用 (GC/IMS)	164
5.2.1	基础知识和相关背景介绍	164
5.2.2	数据采集和分析	170
5.2.2.1	连续扫描法	171
5.2.2.2	重构离子色谱和离子监测法	173
5.2.3	信号响应特征	176
5.2.3.1	通过气体试剂或电离方法的选择来改变测量的选择性	177
5.2.3.2	信号的定量响应	180
5.2.4	关于色谱分离柱的问题	182
5.2.4.1	高分辨率的毛细管柱	182
5.2.4.2	多毛细管分离柱 (MCCs)	183
5.2.5	仪器	183
5.2.5.1	环境气体监测仪 (EVM)	184
5.2.5.2	挥发性有机物分析仪 (VOA)	185
5.2.5.3	气相色谱—离子扫描仪 (GC/IONSCAN)	187
5.2.5.4	Varian 微型微分迁移谱检测器	188
5.2.5.5	美军的热解式 GC/IMS 仪器	188
5.3	液相色谱与 IMS 的联用 (LC/IMS) 技术	190
5.3.1	发展简史	190
5.3.2	近期的研究发展	191
5.4	IMS 与质谱的联用 (IMS/MS) 技术	191
5.4.1	概况介绍	191
5.4.2	IMS 漂移管与 MS 仪器之间的接口	193
5.4.3	分析信息的采集	195

5.4.3.1 用 IMS/MS 获取离子迁移谱数据	196
5.4.3.2 用 IMS/MS 获取质谱数据	196
5.4.3.3 各个离子迁移峰的质谱图	196
5.4.3.4 调谐离子迁移谱	197
5.4.4 IMS/MS 仪器	198
5.4.4.1 使用四极杆质谱仪的传统型 IMS/MS 仪器	198
5.4.4.2 使用四极杆质谱仪的低压 IMS/MS 仪器	199
5.4.4.3 IMS/TOF MS 和 IMS/离子阱/TOF MS 仪器	199
5.4.4.4 场离子谱与质谱的联用仪器	201
5.5 结语	203
参考文献	203

第 3 部分 离子迁移谱的应用

第 6 章 离子迁移谱在司法、军事、安全和反恐方面的应用	210
6.1 概况介绍	210
6.2 化学战剂(CWAS)的 IMS 检测	211
6.3 爆炸物的 IMS 检测	215
6.3.1 爆炸物检测概述	215
6.3.2 用手持式、便携式仪器和检测门对爆炸物进行检测	218
6.3.3 爆炸物检测的研究和运用情况	219
6.3.3.1 人行道入口检测门和行李监测系统	221
6.3.3.2 自制炸药和其他替代炸药	222
6.3.3.3 爆炸物数据库	223
6.4 毒品的 IMS 检测	224
6.4.1 情况简介和相关的离子反应	224
6.4.2 在实验室和野外的应用	225
6.4.3 毒物的离子迁移率数据	227
6.5 IMS 在司法方面的一些应用	229
6.5.1 催泪剂的检测	229
6.5.2 纵火现场的检测	229
6.5.3 公共场所的安全检测	229
6.6 结语	230
参考文献	230

第7章 IMS 在生物、生物分子研究和医学上的应用	238
7.1 概述	238
7.2 用 IMS 进行医疗诊断	239
7.2.1 通过呼吸气体的测量对麻醉程度和肺部疾病进行诊断	239
7.2.2 阴道感染的诊断	240
7.3 食品的新鲜程度和气味的测定	242
7.4 蛋白质、肽、氨基酸及其他生物大分子和生物聚合物	244
7.4.1 构象研究	245
7.4.2 生物分子的碱金属离子	246
7.4.3 对生物分子的深入研究	247
7.5 细菌的检测和判定	247
7.5.1 热解 GC/IMS 法	247
7.5.2 基于酶的免疫试验的离子迁移谱	250
7.6 结语	250
参考文献	251
第8章 IMS 在工业和环境检测方面的应用	256
8.1 概述	256
8.2 酸性和腐蚀性气体的测定	256
8.3 挥发性有机化合物和卤化碳的测定	258
8.4 水、空气、洁净空间和工业流程中氨的测定	261
8.5 气体纯度和收集器效率的测定	262
8.6 电气开关中绝缘气体 SF ₆ 纯度的测定	263
8.7 半导体加工过程中污染物的测定	264
8.8 空气的重复循环和控制	265
8.9 国际空间站上空气中 VOCs 的监测	267
8.10 制药工业:清洁状况检验	269
8.11 结语	270
参考文献	270
第9章 IMS 一些有待开发的应用	275
9.1 概述	275
9.2 在空气质量监测和职业保健上的应用	275
9.2.1 在大学的化学试剂贮藏室进行的测量	276
9.2.2 皮肤膏药生产过程中析出的尼古丁的检测	276
9.2.3 对大学实验室内空气质量的监测	278
9.3 工业上泄漏气体的监测	280

9.4 用作确定火源的烟雾报警器	281
9.5 在吸附层和表面分析上的应用	282
9.5.1 对天然聚合物—木材进行热解吸分析	283
9.5.2 对吸附物和合成聚合物进行激光蒸发分析	283
9.6 金属和无机物离子的测定	284
9.7 带电气溶胶粒子的电迁移率分析仪	285
9.8 结语	286
参考文献	287
第10章 离子迁移谱的现状,面临的问题和发展趋势	290
10.1 离子迁移谱技术的现状	290
10.2 在提高IMS仪器性能和应用进展上面临的问题	292
10.2.1 IMS的理论和实际应用上的问题	292
10.2.2 硬件和仪器使用方面的问题	293
10.3 IMS的未来	293
10.4 最后的一点想法	294