

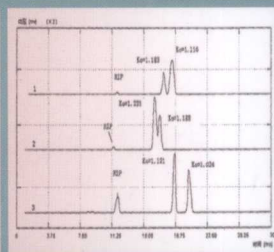
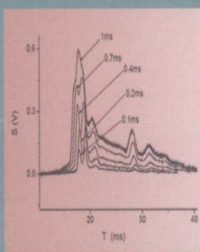
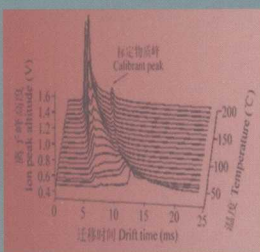
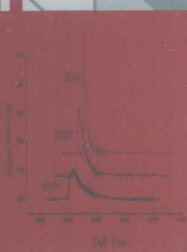
衡磊 / 著

现场物证的离子迁移谱

XIANCHANG WUZHENG DE LIZIQIANYIPU

方法研究

FANGFA YANJIU



群众出版社

现场物证的离子迁移谱方法研究

衡 磊 著

群众出版社
2009年·北京

图书在版编目 (CIP) 数据

现场物证的离子迁移谱方法研究 / 衡磊著. —北京:
群众出版社, 2008.11
ISBN 978-7-5014-4349-9

I. 现… II. 衡… III. 物证-司法鉴定-方法-研究
IV. D919.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 166210 号

现场物证的离子迁移谱方法研究

著 者: 衡 磊
责任编辑: 曾 惠
封面设计: 王 子

出版发行: 群众出版社 电话: (010) 52173000 转
地 址: 北京市丰台区方庄芳星园三区 15 号楼
邮 编: 100078
网 址: www.qzcb.com
信 箱: qzs@qzcb.com
印 刷: 北京通天印刷有限责任公司
经 销: 新华书店

开 本: 787 × 1092 毫米 16 开本
字 数: 158 千字
印 张: 9.5
版 次: 2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷
书 号: ISBN 978-7-5014-4349-9 / D · 2138
定 价: 20.00 元

群众版图书, 版权所有, 侵权必究
群众版图书, 印装错误随时退换

前 言

这是一本针对刑事技术领域从事物证鉴定、现场勘查工作的人员,介绍离子迁移谱技术的专业书籍。

在离子迁移谱仪诞生之前,质谱分析和气相色谱分析已经是发展比较成熟的两种化学分析技术。但是随着时代的发展,对操作方便、简单快速、小型化、实时性的分析检测仪器的需求越来越明显,而这正是 MS 和 GC 所不能满足的,在这种情况下,离子迁移谱技术应运而生。IMS 最早出现在 20 世纪 80 年代,但是没能引起人们的重视。然而在不断的实验室研究中,IMS 已显示出明显的优越性:仪器结构简单、分析灵敏度高、分析速度快、便于携带、对于电源的要求简单等,这些特点引起人们极大的兴趣。但是,由于当时的实验条件的限制,IMS 技术的发展一度停滞,近年来随着人们对离子迁移谱的离子源种类的研发、检测技术的不断完善、迁移管制作技术的提高,以及对于添加剂的应用开发,使得 IMS 的性能和应用空间得到大幅度的提高和拓展。

但是,离子迁移谱技术目前在中国还没有得到相关人士的关注,国内还没有一件离子迁移谱仪的正式商品问世。现在,只有与反恐、防爆、军事战剂相关的部门和机构应用到 IMS 仪。实际上,离子迁移谱仪在刑事技术领域有着广泛的应用前景,应用离子迁移谱仪可以解决某些物证的现场即时检测问题,还能够解决气态样品分析中常见的捕集、富集等问题。相信随着离子迁移谱仪的应用成果的不断问世,人们会对 IMS 有重新的认识。而离子迁移谱仪也会为刑事技术工作提供强有力的技术支持。

这本书对离子迁移谱的原理、结构、应用等方面进行了介绍,希望人们通过这本书了解离子迁移谱仪的特点,能够将离子迁移谱仪应用到实际工作中,

为解决工作中的难题助一臂之力。

在本书的编写过程中,得到了中国科学院大连化学物理研究所李海洋老师的大力帮助,谨在此致以深切的谢意!

由于作者的水平有限,书中错误欠妥之处在所难免,希望读者批评指正。

衡磊

2008年10月

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 IMS 的研究背景	(2)
1.2 IMS 技术的应用进展	(4)
1.3 IMS 技术的发展前景	(5)
第二章 离子迁移谱基本理论	(11)
2.1 离子在迁移管中运动所受到的力及其影响	(11)
2.2 迁移区内离子分子之间的相互作用模型	(13)
2.3 离子迁移率	(14)
2.4 离子迁移谱的分辨率	(15)
第三章 迁移管内的离子—分子反应	(24)
3.1 在迁移谱中的气相离子物质	(24)
3.2 大气压力下的离子化学物	(25)
3.3 气相离子反应的分析	(29)
第四章 IMS 的仪器装置	(30)
4.1 进样装置	(31)
4.2 离子源	(35)
4.3 离子门	(43)
4.4 迁移管	(49)
4.5 检测装置	(59)
第五章 仪器校正及优化	(64)
5.1 仪器的校正	(64)
5.2 IMS 实验优化	(67)
5.3 试剂(添加)气体的应用	(73)
第六章 IMS 仪器在现场物证检验的实际应用	(76)
6.1 毒品的分析	(76)
6.2 IMS 技术在爆炸物检测中的应用	(92)

6.3 射击残余物的分析 (97)

6.4 肉类食物中的挥发性生物胺的测定 (102)

6.5 鸡肉药物残余的检测 (106)

6.6 气态物质的分析 (109)

6.7 在其他领域的应用情况 (130)

参考文献 (138)

第一章 绪 论

离子迁移谱(Ion Mobility Spectrometry, 简称 IMS)技术是在过去几十年里刚刚发展起来的一门新兴的化学分析技术,它主要通过气态离子的迁移率来表征各种不同的化学物质,以达到对各种物质进行分析的目的。在一定条件下,离子的迁移率是物质本身的一种属性,对于不同的物质,其迁移率大都互不相同,因此通过精确测定物质离子的迁移率,就提供了一种分析和探测不同化学物质的方法。在实际的 IMS 技术中,要分析的样品分子在载气的带动下进入到迁移管—离子迁移谱仪最核心的部件,并在那里被离子化形成样品离子,然后样品离子在迁移管内电场和迁移气体的共同作用下发生漂移并被探测器探测分析。离子的迁移率就是通过测定离子穿过迁移管的迁移时间或者说迁移速度来间接获得的。

作为一种化学分析技术,IMS 技术主要用来分析混合气体中存在的微量可疑气体成分。和早已发展起来的化学分析技术如质谱分析技术(Mass Spectrometry, MS)和气相色谱技术(Gas Chromatograph, GC)相比,IMS 技术在原理上和它们都有相似之处,但是它更有其自己的独特优点。IMS 技术和发展成熟的飞行时间质谱分析技术非常类似,不同的是 IMS 不像质谱分析那样工作在高真空条件下,而是工作在大气环境气压条件下,同时 IMS 技术的分析时间又比气相色谱的分析时间快许多倍,除此之外,IMS 还有诸如灵敏度高,仪器简单,体积小,重量轻,功耗低,检测时间短等许多优点。更能适合机场、海关等不同类型场合快速、高效检测的需要,在这些地方 IMS 尤其得到了广泛的应用。

现在,商品化的仪器在检测毒品方面灵敏度基本上在 10^{-9} g 左右,检测爆炸物的灵敏度更高一些,达到 10^{-12} g。检测时间则在 5~20s 之间不等。为了满足实际应用的需要,IMS 正在向更高灵敏度、更短检测时间、减少误报率以及小型化等方面发展。近几年来,由于各种走私和恐怖活动的日益增加,可以预见,IMS 在检测违禁品方面必将得到更进一步的应用和发展。

不仅如此,IMS 也被用在挥发性有机物分析以及特种场合的气体监测。

同时,在水监测和大气监测方面也有应用。但是,应用 IMS 的一个很大的不利因素就是很难用来作定量分析,当被测物质不纯净时,还会引起严重的基体效应。同时精确分析离子还要和质谱技术联用,这都在一定程度上限制了对 IMS 的研究。此外,由于 IMS 是在大气压环境下对分子进行离化,使得离化时所形成的离子非常复杂,直接导致了 IMS 理论研究的困难。因此相对于 IMS 在实际应用中的快速发展来说,IMS 理论的发展要相对落后一些。随着 IMS 的发展以及它在各个领域中的应用,这些问题都亟须人们逐步去解决。

2 当今社会,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,毒品走私比较猖獗,对人民的生命财产、社会稳定构成了一定的威胁。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。总体来说,可以用两种类型来概括这种探测手段:一类是对大宗爆炸物和毒品的检测,这可以通过 X 射线探测技术或中子成像技术来实现;另一类是对被测对象的气态分子或颗粒物作痕量检测,这类技术也同样可以应用于各种微量分析或隐蔽物的探测。而离子迁移谱就属于第二类检测技术。基于 IMS 技术的检测仪器,凭借其仪器简单、体积小、功耗低、灵敏度高和分析时间快、以及能在大气压和室温下工作等许多优点,现在已经在毒品检测、爆炸物探测、化学战剂检测、大气和水有机污染检测、工厂有毒气体监测等领域得到广泛的应用。它正在更为广泛地进入人们的日常生活,并且和人类的健康与生命财产安全息息相关。虽然在国外已经有商品化的仪器生产,并且已经得到广泛的应用,而在国内这方面的报道还不多。因此,为加强国家安全和社会稳定,我国众多机场、港口码头、海关、边防哨所迫切需要该检测设备,所以对此展开研究具有强大的社会需求做后盾。

1.1 IMS 的研究背景

在 IMS 诞生之前,质谱分析和气相色谱分析已经是发展比较成熟的两种化学分析技术。但是随着时代的发展,对操作方便、简单快速、小型化、实时性的分析检测仪器的需求越来越明显,而这正是 MS 和 GC 所不能满足的,在这种情况下,IMS 技术应运而生。

IMS 最早出现在 20 世纪 70 年代,主要用来作飞行时间质谱仪和气相色谱仪的前端成分的粗定。在它发展的早期由于不能直接确定物质分子量而未引起重视。然而在早期的实验室研究中,IMS 已显示出明显的优越性。仪器结构简单,并且具有很高的分析灵敏度(可以高达 PPb 量级),从而引起人们极大的兴趣。但是,由于当时实验条件的限制,无法解决温度和其他因素干扰

的问题,从而限制了 IMS 的发展和应⽤。因此 IMS 技术的发展一度停⽌,近年来随着实验仪器性能的提高,IMS 才⼜迅速发展并获得广泛的应⽤。

第⼀台 IMS 仪器诞生于 1975 年,研究机构意识到可以制造⼆台利⽤离子迁移的原理进⾏化学分析的仪器,他们当时⾯临的问题是在环境⼤气压下寻找⼆种把空气中某种化合物产⽣的负离子分离开来的⽅法。很快人们就发现 IMS 技术有着更广泛的应⽤范围,除了可以把负离子从化合物中分离开之外,它还可以⽤来对很多种有机分子进⾏微量分析。Cohen 等人在美国专利编号 3699333 中对这⼆台仪器作了具体的描述。从此之后,⼜有更多的专利相继出现,提出了不同的仪器结构以及其他提高仪器性能的⽅法。同时,在杂志中也出现了越来越多的⽂章来介绍这项技术。其中,F. W. Kalasek 在 1970 年发表⼆篇⽂章可谓影响深远。在⽂章中,他介绍了 IMS 中离子分子的形⽓过程,并拿当时人们熟悉的色谱技术来与之比较,他的观点在后来检测⼆甲基亚砜(DMSO)时得到了很好的验证。正因为如此,人们开始对 IMS 技术产⽣了浓厚的兴趣。

现代 IMS 技术诞生的⼆个关键事件就是人们发现超低浓度的⼤气污染物进⾏简单的离化探测装置时,仪器会有信号出现。由此人们认识到,可以利⽤ IMS 技术实现高灵敏度的信号探测。后来被广泛地运⽤在电子捕获探测器(ECD)中,⽓ ECD 技术被认为是现代 IMS 技术的先驱。但与 IMS 密切相关的大气压离子化化学理论却在 19 世纪末 20 世纪初就已经开始了其断断续续的发展⾏程。早在 1880 ~ 1910 年这 30 年的时间里,人们就对环境⼤气的物理和化学特性作了深⼊详细的研究。但是令人遗憾的是,随着后来真空质谱技术的出现和发展,人们对这⼆问题的关注越来越少。虽然有时出于某种兴趣,也有人对此进⾏过⼆些比较深⼊的研究,但是⼆个明显的现象是,短暂的研究被长时间的忽略拉开了长长的距离。从 20 世纪初到中叶这半个多世纪的时间里,人们几乎没有对⼤气压下空气的离化作过系统详细的研究⼆作。不过,对于双分子化学反⽓,迁移管/质谱技术,离化探测器以及空气离化化学等问题的研究,却给后来 IMS 的发展提供了丰富的背景信息和资料。

由于 IMS 技术本身仅能对不同的离子进⾏分离,难以精确测定离子,从而限制了人们对它作进⼆步的研究。所以几乎从 IMS 诞生开始,人们就把 IMS 技术和 MS 技术结合起来,形⽓ IMS/MS。IMS/MS 把这⼆种分析技术联合起来,使得 IMS 产⽣的离子谱线可以通过 MS 技术进⼆步的分析,⼆大促进了人们对 IMS 中离子分子反⽓过程的研究。同时,鉴于 IMS 技术⼆个固有的缺陷就是它的选择性不是太好,在 IMS 发展的早期,Karasek 等人提出了 GC/IMS 联用的设想。让样品⼆先通过 GC(⼆相⼆谱仪)进⼆步预分离,然后再

通过 IMS 进行分析,可以进一步提高 IMS 的选择性。现在,GC/IMS 已经发展得比较成熟,便携式的商品化仪器也已经出现。

经过近 40 年的发展,传统的 IMS 技术已经发展得比较成熟,并且已经有商品化的产品在实际中应用。如加拿大的 Barringer、美国的 IonTrack Instruments 以及英国的 Graseby Technology。他们生产的 IMS 产品已经在检测毒品、爆炸物以及化学毒气方面得到了广泛而卓有成效的应用。

1.2 IMS 技术的应用进展

IMS 技术发展初期主要是应用在爆炸物和毒剂的检测方面,并于 20 世纪 80 年代初研制出军用现场检测仪器。但是因为其分辨率低的缺点和当时对大气压力下离子化的特性了解不多,民用方面的发展缓慢,并且其研究工作也只是局限于有限的几个政府和大学实验室。进入 20 世纪 90 年代,随着国际上恐怖组织的盛行,许多国家政府加大了对 IMS 这种检测仪器的研究,出现了商品化的仪器,美国、加拿大、以色列等国生产的 IMS 产品已经在检测毒品、爆炸物以及化学毒气方面得到了广泛而卓有成效的应用。

当然 IMS 技术本身也有许多明显的不足,它难以精确地测定离子,因此限制了 IMS 技术的进一步发展。为了解决这个问题,后来人们把 IMS 技术和 MS 技术结合起来,形成 IMS/MS 技术。这样可以对离子作进一步的精确测定。

炸药、化学武器和毒品检测是离子迁移谱的主要应用之一,由于离子迁移谱仪灵敏度高而且结构简单,为检测炸药等反对恐怖活动提供了强大的分析测试仪器。例如早在第一次海湾战争时期,美军士兵就已装备了 Graseb 公司生产的军用手持式 IMS 化学试剂监测器。美国海岸警卫队还用这种便携式仪器检查违法毒品走私活动,因为它可以在船上现场测定,对于可疑地点重新取样很方便,不用来回运送样品,节省了大量的时间,提高了效率。目前世界各地的机场海关分布着成千台的 IMS 监测仪器,用于探测旅客行李和货物中的爆炸物和违禁药品,阻止恐怖和贩毒活动,保证航空安全。所有这些,都对 IMS 技术的不断发展起到了推动作用。

IMS 技术在环境监测中的应用。早在 20 世纪 90 年代,IMS 就已经用于废水中氨的监测。近几年,又出现了应用 IMS 技术对其他环境污染物的测定工作,例如 Wan 等利用薄膜接口的手持式 IMS(商品名称 CAM)对水中痕量汽油组分进行测定。自从 20 世纪 80 年代以来,甲基异丁基醚(MTBE)就在高等级汽油中作为增加辛烷值的铅的替代品得到广泛应用,但是它被认为是一种危险的、潜在的致癌物。它易溶于水,不易从环境中除去,因此希望能够发

展一种对其进行在线监测的系统,目前对其测定方法主要有气相色谱、气相色谱-质谱和傅里叶变换红外光谱法等。离子迁移谱法是一种新兴的方法,而且可以用于现场监测。Sielmenna 用毛细管束与放射性 ^{63}Ni 和紫外灯离子源离子迁移谱仪对 MTBE 进行了测定。检测限是 2ppm,总的分析时间少于 90s。这个结果已经接近于实时监测的需要。

IMS 技术在现场和工业监测中的应用。因为离子迁移谱仪分辨率和灵敏度,价格便宜,并且可以实时在线监测,所以在现场和工业监测中得到了广泛的应用。例如它被用来测定木材处理、空气中有机电卤化物和工业废气等。一个很好的例子就是对卤化物 SF_6 的监测。 SF_6 如今已被广泛用在高压变电站和发电厂开关设备中作为绝缘气体,如果工作时间过长, SF_6 就会分解而降低它的绝缘性能,造成设备损坏,这就需要一种对气体进行在线监测的仪器,就可以及时发现设备工作是否正常。

5

1.3 IMS 技术的发展前景

1.3.1 IMS 设备的微型化

微型化是现代仪器与工业技术发展的一大趋势和特点,IMS 也不例外。IMS 技术发展的一方面趋势就是设备的微型化,以应对现场即时检测、现场即时在线监测的需求。

现今已经出现的一些便携式 IMS 探测仪(如加拿大 Barringer 公司的 ION-SCAN,英国 Graseby Dynamics Ltd. 公司的 CAM 等)虽已经形成商品,但其成本、重量及功耗等因素限制了 IMS 许多可能的应用空间。然而日趋成熟的微机电系统(MEMS)技术为人们提供了一种有力的工具,微电子工艺与微细加工技术的结合,使得人们可能把光、机、电等多种功能单元组成的复杂系统集成到一体,并在保证可靠性的前提下实现批量生产,从而降低成本。基于 MEMS 技术的微型化 IMS 可以解决常规 IMS 中遇到的一些问题,如在实现其微型化的同时,降低功耗、提高便捷性与适用性,更加充分地发挥 IMS 在痕量化学物质探测方面的优越性能。

目前 IMS 微型化的研究工作,主要集中在迁移管的微型化方面。从原理上来说,现在微型化的 IMS 主要可以分为两大类:一类是飞行腔采用弱电场环境,即将传统结构的 IMS 迁移管直接微型化。另一类则是飞行腔采用强电场环境,离子迁移率 K 将依赖于电场强度,它建立在新的离子分离原理之上。对于传统结构的迁移管,当其尺寸减小时,每次允许进入管内的样品量减少,到达探测器时的离子脉冲就要变窄。迁移管内的离子信号水平随之下降,而

格栅与探测器间的噪音相对变得很强,从而使系统的信噪比下降、分辨率降低。离子分离能力也会下降。同时该结构过于复杂,不适合使用 MEMS 技术设计、制作。传统迁移管的结构成为 IMS 微型化的一大限制,尽管存在很多困难,一些研究小组仍然开展了这方面的研究,并成功制作了具有该结构的微型化迁移管。

采用非对称射频电场的 IMS,也被称为 DMS(differential mobility spectrometry)其迁移管分平板型结构(PFA-IMS)与圆柱型结构(FIS)两类。PFA-IMS(采用非对称射频电场的平板型 IMS)迁移管不需要离子门、金属环和格栅,相比较传统 IMS 结构要简单得多。特殊的平板结构也适合于 MEMS 技术制作。而 FIS 采用同心的圆柱环作为离子的飞行腔,利用飞行腔内的非对称射频电场对离子束的“聚焦”效应来实现对离子的探测,其结构比平板型复杂得多且响应时间长(比 PFA-IMS 高两个数量级),在离子的分离的通用性方面远不如前者,所以目前对于采用非对称射频电场的 IMS 的微型化研究尚主要集中在 PFA-IMS,它是继传统结构的微型迁移管发展最快的一种。

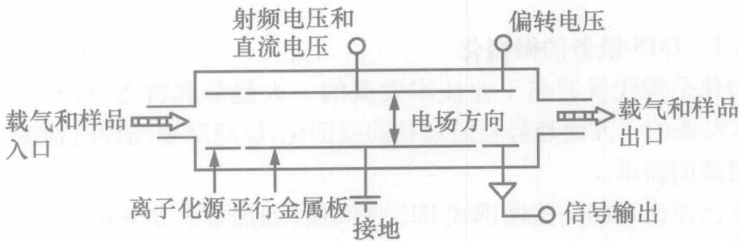


图 1-1 PFA-IMS 迁移管结构示意图

PFA-IMS 的微型迁移管结构如图 1-1 所示。离子在载气流带动下进入飞行腔,两块平行的金属板上加有不对称的射频电场($E_{\max} > 100000 \text{ Vcm}^{-1}$, $E_{\min} = 100 \sim 1000 \text{ Vcm}^{-1}$)。离子受到垂直方向的射频电场力作用而偏向某个极板,在极板上再加上一定大小的直流电压(补偿电压),则具有某种迁移率的离子在这一补偿电场作用下,最后会穿过飞行腔而到达探测器,而别的离子则撞击到金属极板上并被中和。

20 世纪 90 年代起,在 IMS 性能得到很大提高并开始广泛应用的同时,美国、英国、加拿大、德国等国家的研究人员已经开展了很多 IMS 微型化方面的研究工作。在此,列举目前比较有代表性的几种微型化 IMS 以供大家参考。德国多特蒙德大学的研究小组,采用光学刻蚀、微铣削、微细电火花加工和激光刻蚀等 MEMS 微制造技术,成功研制一种具有传统结构的微型迁移管。它可以使用

^{63}Ni 或 10.6eV 的紫外光做离化源,迁移管总长度小于 6cm ,飞行腔长度为 3.6cm ,内直径为 3mm ,飞行腔使用的电压约 2000V ,迁移管采用“模块化”设计,离化源部分和离子门可以方便地拆卸和更换,气体流量及温度控制有标准的参数设置。美国 Oak Ridge 国家实验室的一个研究小组也研制了一种具有传统结构的微型迁移管,其直径 1.7mm ,长度 35mm ,工作在大气压力、室温条件下,使用不同的离化源和样品,分别做了对阳离子和阴离子的分离实验,实验结果表明其具有较高的灵敏度和适度的分辨率。美国新墨西哥州大学、Sionex 公司和 Draper 实验室的科学家共同研制了一种基于 MEMS 技术的平板型结构的微型迁移管,也称作“MicoDMX”。“MicoDMX”由两块 Pyrex 玻璃和几块重掺杂硼的条状硅晶片组成,其中位于飞行腔上下两板表面的金属电极是采用金属溅射及 lift-off 工艺制作在两块 Pyrex 玻璃表面的,硅片与两块 Pyrex 玻璃之间通过阳极键合工艺键合在一起,而中间硅片的厚度则决定了上下金属电极间的距离。在上部的 Pyrex 玻璃的适当位置处形成小孔,用于外部离化源的引入。微型迁移管的外观尺寸为长度 30mm ,宽为 10mm ,厚度为 2mm ,飞行腔中上下金属电极间的距离为 0.5mm 。其与温度补偿、电压调节装置及微处理器等外部设备连接后可以组装成微小型的生物、化学探测器,并已开始形成商品。

IMS 微型化的技术关键在于 MEMS 微制造技术的应用,目前 MEMS 的微制造技术主要包括硅微加工技术、LIGA 技术和特种精密加工(如微细电火花技术)及组装技术三类。对于具有传统结构的微型迁移管,其制作材料一般是金属和绝缘塑料,而且因其结构比较复杂,往往是采用 LIGA 技术或特种精密加工的方法对其各个部分分别加工,再通过微组装的方法将它们连接起来,因此其在制作工艺上存在较大难度。然而,人们经过 30 多年的研究与实验,对于离子在均匀弱电场中的特征的认识已经比较清楚,而且已有比较完备的理论描述。PFA-IMS 的微迁移管,其结构较为简单,一般只采用硅微加工工艺即可实现。因此有利于采用 MEMS 技术实现批量制作,但由于它的发展时间尚比较短,所以平均碰撞横截面积、分子结构、离子行为等与射频强电场之间的关系等理论问题还需要进一步的研究。

作为微型化的 IMS,它们在实用化中还有着许多共性的问题亟待解决。目前迁移管微型化的尝试一般是以牺牲灵敏度和分辨率为代价的。使分辨率下降的主要因素有:①迁移区中的分子—离子反应的发生;②在离化区和迁移区中离子之间由于库仑排斥作用而使离子脉冲宽度增加;③离子脉冲由于散射而空间展宽;④离子到达探测器之前离子云在探测器上产生感应信号;⑤迁移管内气压的波动、温度或电场的不均匀性等。因为离子脉冲在探测器前的宽度将会决定仪器的分辨率,将具有同质荷比的离子束在探测器前聚焦,则

可能提高分辨率。改变迁移气体的浓度可以影响离子与中性迁移气体分子的碰撞,这是改变 IMS 分离能力的方法之一^①。

⁶³Ni 源是现在 IMS 中应用最为广泛的一种离化源,它的离化效率高、稳定性较好,同时无须外接电源。这样既减小了仪器的体积,也可以消除由于放电引起的干扰,提高信噪比。但由于其放射性,当用于便携式微型 IMS 时无疑会受到许多因素的限制。另外它是二次离化源,因此具有非线性,动态响应范围较窄($<10^4$)。现在,也出现了一些适合大气压力条件下的激光电离源、尖端放电式电离源和紫外光电离源等非放射性离化源。激光电离源能实现选择性电离,但所需的激光系统一般体积较大,而且在有限的离化区内释放的光子数目过多,造成产物离子复杂、噪音增强,不适用于微型化的 IMS。对于紫外光电离源,由于离化区的空间因素,很大程度地限制了光子与样品间的有效反应。尖端放电式电离源由于其特殊的结构及脉冲电场的工作方式,目前被认为是比较适宜于微型化 IMS 的一种电离源。

传统 IMS 在离化区和迁移区的温度一般都在 200℃ 以上,微型化 IMS 的工作温度则要低得多,因此必须克服 IMS 在低温下工作可能带来的一系列问题。如很多有机物(毒品、爆炸物等)的蒸气压很低,仪器一旦被污染,污染物将很难去除。离化区内的分子—离子反应变得复杂,过多的低聚物离子会产生二聚物离子、三聚物离子等。

采样是探测的前提,也是容易引起错误的一环。现在的采样技术采样效率比较低。尤其对于半挥发性和无挥发性的被分析物。目前已有小型化的采样装置,但仪器体积比起迁移管要庞大得多,不适于在微型 IMS 中的应用。

便携式的微型 IMS 只能采用空气作为载气和迁移气体,待测样品也往往来自于空气环境,其中的水分和杂质对离化区内的产物离子有重要影响,可能造成同种被测离子产生不同的电信号,引起误报。因此必须有一套比较有效的空气净化和干燥系统提供载气和迁移气体。对不同分析物分离时通过实验对飞行腔温度、电场强度、载气和迁移气体流速等工作参数分别进行优化,并建立数据库存入微处理器中,使同一待测物尽可能产生相同的产物离子。除受到外界条件的影响,微型 IMS 也受到仪器本身结构参数的重要影响。为了便于实验数据的比较与共享,应尽可能实现迁移管结构与参数设置的标准化。

IMS 还是一门比较年轻的技术,它涉及物理、化学、机械等多个学科,对于微型化 IMS 的研制则必将面临更多的挑战。传统迁移管的结构已成为该种

^① 张东风,孔德义,梅涛. 离子迁移谱仪微型化的现状与进展[J]. 仪器仪表学报,2006,27(2): 199-204.

IMS 微型化的一大限制,采用不对称射频电场的 PFA-IMS 作为一种新型的微型化 IMS,具有重要的研究价值与广阔的应用前景。IMS 系统的微型化不仅是迁移管的微型化,还应包括采样系统、外围控制电路及设备的微型化,今后微型 IMS 的“一体化设计”将是研究与发展的一个重要方向。随着人们对痕量化学物质探测技术的重视程度的不断增加,及对微型化 IMS 研究的不断深入,微型 IMS 必将迎来更大的发展机遇,逐步实现 IMS 的高可靠性、微型化和智能化,并拓展出更为广阔的应用领域。

1.3.2 GC-IMS,IMS-MS 等联用技术的发展

GC-IMS,IMS-MS 等联用技术的发展,为 IMS 注入新的活力。GC-IMS 的联用,简化了 IMS 的离子化过程,大大提高了分辨效率,由于它的简单便携,有取代 GC、MS 的趋势。

IMS-MS 的联用,改善了彼此的性能,它的关键是 IMS 与 MS 的接口部分,5 个过渡区的出现较之原来大为改观,它们分别是:提取区、提取盘、漂移气体区、微型针孔、隔热扩散区。漂移区在非均匀电场下对离子分离的研究日益引起人们的关注,引导了 IMS 新的发展方向。本文以 Frequency-domain 分离技术为例作一介绍,图 1-2 示出它的分离过程。

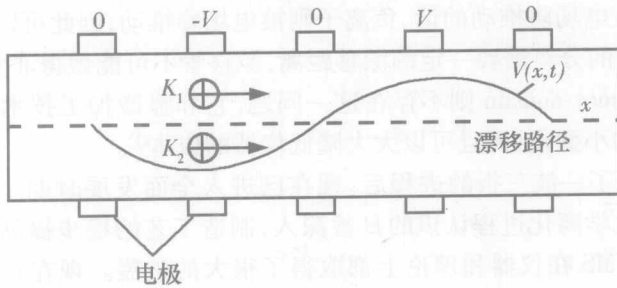


图 1-2 Frequency-domain 技术的离子分离过程 a

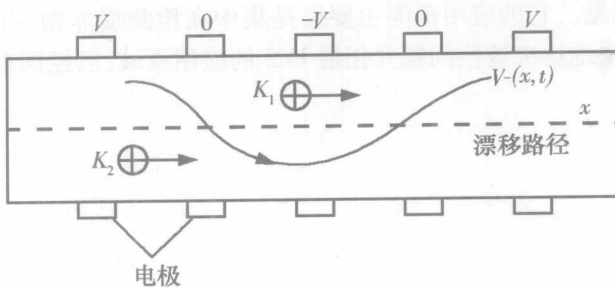


图 1-3 Frequency-domain 技术的离子分离过程 b

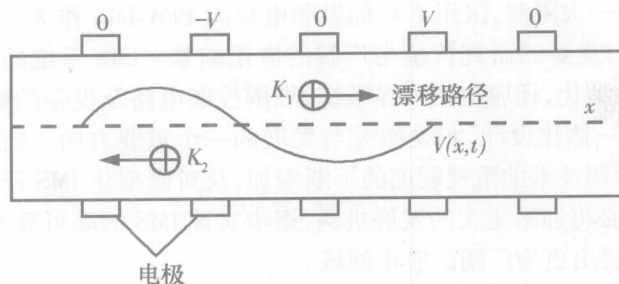


图 1-4 Frequency-domain 技术的离子分离过程 c

10

图 1-4 中波形电场由电场峰和电场阱组成,电场阱具有一定的移动速度。实验表明,只有当迁移率为 K 的离子速度大于电场阱的移动速度时,离子才能被电场输运至收集板产生离子电流,小于电场阱速度的离子被反向排斥,恰好等于电场阱速度的离子产生的效应好像这一离子被漂移管吸收了一样,既不被推进也不被排斥。从上述过程可以看出 Frequency-domain 与 IMS 的分离机制不同。IMS 是基于离子漂移时间, Frequency-domain 则是基于电场阱速度,改变电压的变换速度,就可以分离多种离子,而且它不需要使用栅网,如果正离子被电场阱推动的话,负离子则被电场峰推动,因此可以同时分离正负离子。IMS 的分离需要一定的漂移距离,漂移管不可能做得非常短,基于迁移率的 Frequency-domain 则不存在这一问题,它和显微加工技术联用不仅能够实现仪器的小型化,而且可以大大降低仪器的成本^①。

IMS 经历了一波三折的进程后,现在已进入全面发展时期。近 30 年来,随着对大气化学离化过程认识的日益深入,制造工艺的稳步提高及各种改进的相继出现,IMS 在仪器和理论上都取得了很大的进展。现在它已成为西方发达国家爆炸物检测的首选器材,新的发展方向更是指明了 IMS 的光辉前景。当然,我们也应注意到,IMS 还存在着选择性不好、定量分析困难及基体效应严重等问题。它的应用范围主要还是集中在检测爆炸物、毒品和化学毒剂上,如何尽快地解决这些问题并拓展 IMS 的应用领域,已经摆在我们面前。

^① 邵士勇, 阙瑞峰, 侯可勇等. 离子迁移谱仪的研究进展[J]. 现代科学仪器, 2004, 4: 9-12.