

气相色谱-质谱离子源内气体密度的数值分析

高艳艳^{1,2}, 赵学珏¹, 黄超¹, 汪 曦¹

(1. 天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072;

2. 军事医学科学院实验仪器厂, 北京 100056)

摘要:利用计算流体力学法, 对气相色谱-质谱联用仪电子轰击离子源内的气体分布进行数值分析, 计算进样毛细管插入离子源不同深度, 以及毛细管不同孔径时离子源内气体的分布状态, 并讨论毛细管插入深度以及毛细管孔径对离子源内气体分子密度分布的影响。结果表明, 毛细管插入离子源特定深度时, 离子源离子化区域密度最大。不同孔径的毛细管对离子源密度影响不大。本工作以气体场理论为基础, 分析离子源内气体分布状况, 为研究气体密度分布对离子源电离效率的影响提供分析方法。

关键词:气相色谱-质谱(GC/MS); 计算流体力学(CFD); 离子源; 气体密度分布

中图分类号: O 657. 63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2010)04-0202-06

Numerical Analysis on the Gas Density in the Ion Source of GC/MS

GAO Yan-yan^{1,2}, ZHAO Xue-hong¹, HUANG Chao¹, WANG Yan¹

(1. School of Precision Instrument and Optoelectronics Engineering,

Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Experimental Instrument Plant, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100056, China)

Abstract: The gaseous distribution in the ion source of gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS) was studied with computational fluid dynamics(CFD) method using injection capillaries of different diameters and placed at different depth. This paper discussed the effects of the injection capillary's depth and diameter on gaseous distribution in ion source. It is shown that the gaseous distribution in the ionization region of the electron impact ion source(EI) will be the highest when the injection capillary is placed at a special depth, and the diameters of the capillary has almost no impact on the gaseous distribution. The analysis of the gaseous distribution in the ion source provides an analysis method for the impact of gas density distribution on the ionization efficiency.

Key words: gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS); computational fluid dynamics(CFD); ion source; gas density distribution

气相色谱-质谱(GC/MS)联用仪是色谱、质谱与计算机三种现代化技术紧密结合的产物,可对待测组分保留时间与分子结构两方面进行信息检测的仪器分析系统,并且能够检测痕量级物质成分,已广泛应用于环境与食品药品等安全领域。

在 GC/MS 中,离子源的性能决定样品离子化效率,因此很大程度上决定仪器灵敏度^[1]。在 GC/MS 众多电离源中,电子轰击源(electron impact ion source, EI)的电离效率相对较高,也仅有 10% 左右^[2],因此提高离子源的电离效率,从而提高 GC/MS 灵敏度,是质谱界多年来的研究重点之一。

计算流体动力学^[3](computational fluid dynamics, CFD)是通过计算机数值计算和图像显示,对包含有流体流动和传热等相关物理现象的系统所做的分析。通过 CFD 数值模拟,可以得到极其复杂的流场内各个位置上的基本物理量(如速度、压力、温度、浓度等)的分布,以及这些物理量随时间的变化情况。CFD 不仅作为一种研究工具,而且还作为设计工具在水利工程、土木工程、环境工程、食品工程、海洋结构工程、工业制造等传统领域发挥作用。此外, Schladach^[4-6]团队报道过将 CFD 的方法应用于分析电感耦合等离子体质谱气旋喷雾腔。

离子源内离子的产生效率与电场分布、粒子引出、离子间相互作用(如碰撞)等诸多因素有关,其中离子源极板结构、泵抽速等边界约束下的离子源气体密度分布也是影响电离效率的因素。本工作从电离腔内气体密度分布出发,在只考虑分子粒子的前提下,将 CFD 应用于 GC/MS 研究领域,利用 CFD 软件包 Fluent,对 EI 源电离腔中毛细管喷出后的气体分布进行流场模拟分析,获得毛细管插入离子源深度及毛细管口径对电离腔内气体分布的影响规律,为离子源结构优化,提高其电离效率,最终为 GC/MS 在痕量级检测中灵敏度的改善提供方向。

1 GC/MS 离子源内气体状态分析

1.1 GC/MS 气流类型

在粗真空状态下,GC/MS 系统中的气体通过管道的流动属于稀薄气体流动,其状态分为:湍流(又称紊流)、湍-粘滞流、粘滞流(又称层流、

粘性流、泊稷叶流)、粘滞-分子流和分子流(又称自由分子流、克努森流)。湍-粘滞流是湍流和粘滞流之间的过渡状态,粘滞-分子流是粘滞流和分子流之间的过渡状态。

GC/MS 的工作压强和电离室结构尺寸(样品入口管路、直接进样孔、电子束缝和离子出口缝等)决定了质谱仪是否能够获得其工作所需的分子流^[7]。为了尽可能地达到质谱仪工作的分子流条件,离子源内压强必须保持在低于产生粘滞流的压强下。另外,因为湍流仅仅发生在真空系统刚刚工作之时,持续的时间很短,发生湍-粘滞流的时间也很短,所以在 GC/MS 气体分布的数值分析中不考虑这两种流动状态的影响,而主要考虑粘滞流、粘滞-分子流、分子流这 3 种流动状态。

1.2 电离腔内气体状态

对于从粘滞流过渡到分子流的气体状态特性,可用导管直径 d 和导管中的平均压强 p 来描述,对电离腔内的气体状态特性定义为^[8]:

$$\text{粘滞流 } Kn < \frac{1}{1\,000}, \text{ 即 } pd > 10 \text{ Pa} \cdot \text{m};$$

$$\text{中间流 } \frac{1}{1\,000} < Kn < 0.1, \text{ 即 } 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{m} < pd < 10 \text{ Pa} \cdot \text{m};$$

$$\text{分子流 } Kn > 0.1, \text{ 即 } pd < 0.1 \text{ Pa} \cdot \text{m}.$$

Kn 为克努曾数, $Kn = \lambda/d$, 其中 λ 为气体分子的平均自由程。

GC/MS 采用直接进样方式时,在毛细管柱入口压强为标准大气压,通入气体为理想气体条件下,计算管道阻力降,获得长 15 m, 内径 0.25 mm 的毛细管各参数列于表 1。计算此毛细管的克努曾数为:

$$\bar{p}d = \frac{101\,325 + 7\,400}{2} \times 0.25 \times 10^{-3} = 13.59 > 10 \text{ Pa} \cdot \text{m} \quad (1)$$

由于它的 $\bar{p}d$, 即 $Kn < 1/1\,000$, 因此毛细管气流为层流态。离子源出口压力约为 0.013 Pa (即 1.33×10^{-2} Pa), 且出口段 $\bar{p} < (7\,400 + 0.013)/2$ Pa, 则 $\bar{p}d < 10 \text{ Pa} \cdot \text{m}$, 即 $Kn > 1/1\,000$, 所以离子源出口处为粘滞分子流或分子流。由于离子源内压强必须保持在低于产生粘滞流的压强下,结合毛细管出口处和电离腔出口处气体状态,电离腔可认为是粘滞-分子流态。

表 1 毛细管对应参数
Table 1 Parameters of the capillary

参数	计算值	参数	计算值
正常生产条件下的最大流量/(m ³ ·h ⁻¹)	1.2×10 ⁻⁴	毛细管直管的阻力系数	5.5
管内径/m	2.5×10 ⁻⁴	毛细管直管阻力降/kPa	94
毛细管直管长度/m	15	阀门、管件的局部阻力降/kPa	0
管内流体流速/(m·s ⁻¹)	0.7	管道总阻力降/kPa	94
雷诺数	11.5	毛细管出口压强(即电离腔入口压力)/kPa	7.4

2 计算实例

2.1 GC/MS 离子源物理模型

离子源采用自制的 EI 源,其结构及具体测绘尺寸示于图 1(单位 mm)。上下孔为灯丝孔(直径为 3 mm),灯丝发射的电子沿图示中线螺

旋前进。右侧为入口(直径为 1.8 mm),左侧为电离腔离子出口(直径为 5 mm),出口后为聚焦透镜等离子聚焦器件,离子源保持在 220 ℃。当 GC/MS 在直接进样方式工作时,GC 的毛细管柱末端通过 EI 源右侧入口直接插入电离腔中。

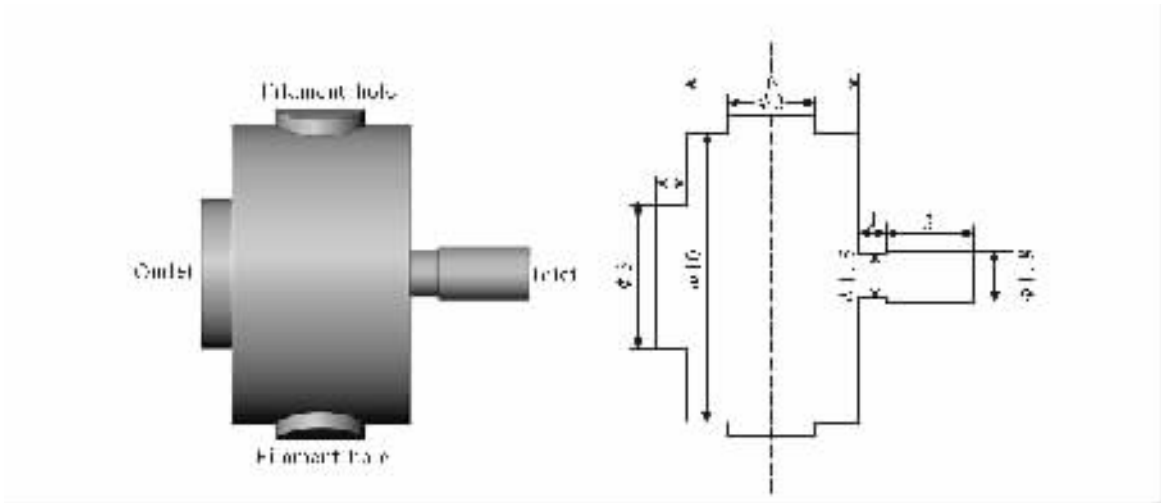


图 1 电离腔结构
Fig. 1 Structure of the EI ion source

2.2 数学模型

对多维粘性流体流动,满足质量守恒定律、动量守恒定律和能量守恒定律。这些定律在流体力学中的体现就是相应的连续性方程和 N-S 方程^[9]。

质点导数(任意物理量 N 对时间 t 的变化率):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\partial N}{\partial t} + u \frac{\partial N}{\partial x} + v \frac{\partial N}{\partial y} + w \frac{\partial N}{\partial z} \tag{2}$$

连续性方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial (\rho u)}{\partial x} + v \frac{\partial (\rho v)}{\partial y} + w \frac{\partial (\rho w)}{\partial z} = 0 \tag{3}$$

N-S 方程:

$$\rho \frac{du}{dt} = \rho f_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \mu \left[2 \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{2}{3} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial y} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \right] \tag{4}$$

$$\begin{aligned} &+ \frac{\partial w}{\partial z} \Big) \Big] + \frac{\partial}{\partial y} \Big[\mu \Big(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \Big) \Big] + \frac{\partial}{\partial z} \Big[\mu \Big(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \Big) \Big] \\ &\rho \frac{dv}{dt} = \rho f_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial y} \Big\{ \mu \Big[2 \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{2}{3} \Big(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \Big) \Big] \Big\} + \frac{\partial}{\partial x} \Big[\mu \Big(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \Big) \Big] + \frac{\partial}{\partial z} \Big[\mu \Big(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \Big) \Big] \\ &\rho \frac{dw}{dt} = \rho f_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} \Big\{ \mu \Big[2 \frac{\partial w}{\partial z} - \frac{2}{3} \Big(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \Big) \Big] \Big\} + \frac{\partial}{\partial x} \Big[\mu \Big(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \Big) \Big] + \frac{\partial}{\partial y} \Big[\mu \Big(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \Big) \Big] \end{aligned} \tag{4}$$

式中, N 为任意物理量, t 为时间, ρ 为流体的密度, u, v, w 分别为速度矢量 V 沿 x, y, z 轴的 3 个速度分量, T 为温度, p 为压强, f 为流体粒子承受的力。

2.3 边界条件

采用 Fluent 前处理软件 Gambit 对 EI 源电离腔进行建模和划分网格后的图形示于图 2。

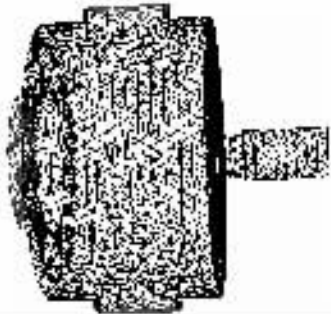


图 2 电离腔网格
Fig. 2 Grid of the ion source

深入电离腔内的毛细管内径为 0.25 mm,毛细管深入电离腔深度以入口为基准,分别为 2.5、4.5、6、6.5、7、8 mm。使用 Fluent 软件对离子源内气体进行模拟时,结合电离腔内气体状态,对流体性质和流动状况做以下假设:(1)流体为可压缩,且流动为稳态;(2)流体的物性均为理想气体。定义气体种类为氮气,入口为质量流量入口,灯丝孔以及电离腔出口为压力出口,其余面为默认壁面(wall)属性。选用层流模型,同时选择低压边界滑移(low-pressure boundary slip),保证 Fluent 分析粘滞-分子流时计算的准确性。

3 计算结果与分析

3.1 电离腔内气体运动状态

使用 Fluent 软件对电离腔进行数值模拟,获

得的压力分布图、速度图和密度分布图示于图 3。其中毛细管插入深度为 6 mm,流体体积流量为 $2\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,入口初始压力为 7.4 kPa,出口压力为 0.013 Pa。

由压力场分布图可以看出,整个系统处在 0.013 Pa 的压力范围时,在毛细管出口相对非常小的区域范围内压力较高,绝大部分电离腔内的压强仅有几帕甚至更低。这有效的说明电离腔内的压强保持在低于产生粘滞流的压强下,保证质谱工作在分子流态,并且保证了灯丝的寿命。

由速度场分布图可以看出,电离腔内速度受压力梯度影响比较大。毛细管出口处压力和电离腔内压力相差比较大,流体速度快,近似于喷射状态;在离子源出口处以及灯丝孔处,由于压力梯度也相对较大,流体速度比腔内其他区域快。

由密度图分布可以看出,从毛细管内出来的气体迅速扩散,所以毛细管口处密度较大,然后迅速变小。在出口和灯丝孔处,分子泵一直在工作,以使其维持在 0.013 Pa,所以出口处流体密度最低。

电离腔压力、速度、密度分布图与实际情况相符,这充分说明了,基于 CFD 方法,使用 Fluent 软件对离子源进行气体状态分析是可行、有效的。

3.2 不同毛细管深度对密度分布的影响

在毛细管伸入深度分别为 2.5、4.5、6、7、8 mm,流体体积流量为 $2\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,入口初始压力为 7.4 kPa,出口压力为 0.013 Pa 时,使用 Fluent 软件对电离腔进行数值模拟获得的密度分布图示于图 4。从图中可以看出,毛细管伸入电离腔不同的深度,电离腔内的密度分布不同。

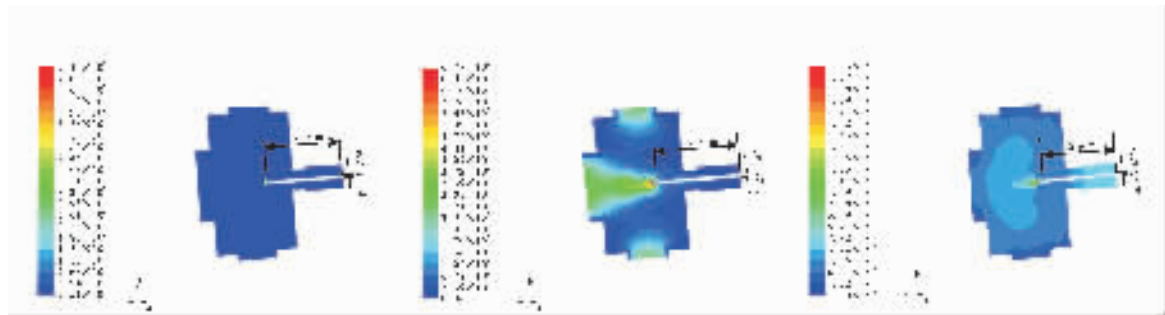


图 3 电离腔内气体运动状态图

a. 压力图; b. 速度图; c. 密度分布图

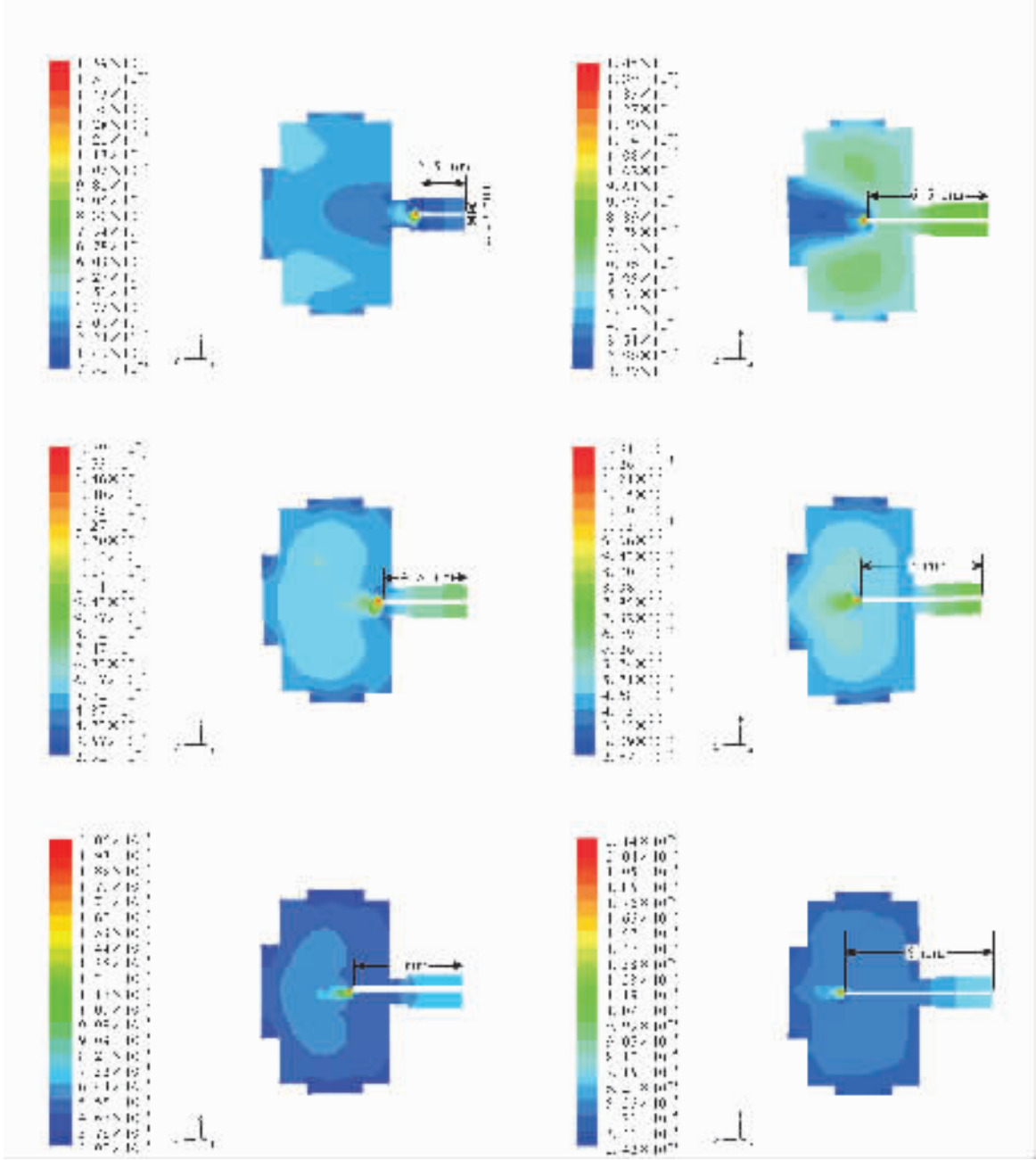
Fig. 3 Motion of the gas in the ion source

a. pressure profile; b. velocity profile; c. density profile

若灯丝发射电子后,电子以灯丝孔中心位置为轴,盘旋前进。从图 4 可以看出,在灯丝孔中线位置处,图 4c、4d 和 4e 密度相对较大,其中图 4d 灯丝孔中线位置密度最大,在 $5.95 \times 10^{-4} \sim 9.61 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间。这说明毛细管伸入电离腔的最佳深度范围为 6~7 mm,毛细管伸入电离腔 6.5 mm 时电离效果最佳。

这主要是因为毛细管出口处很小的区域

内流体的密度最大,而后密度迅速降低。因此毛细管出口处于离子盘旋区域内时最佳。但是毛细管出口在灯丝孔中线处时,一部分电子打在毛细管上而损失,因此毛细管伸入深度为 7 mm 时,电离效果并不是最佳。这为毛细管伸入离子源深度提供了依据,可以避免盲目的手动改变毛细管伸入深浅来获得最佳谱峰。



注:a. 2.5 mm; b. 4.5 mm;c. 6 mm; d. 6.5 mm; e. 7 mm; f. 8 mm

图 4 不同毛细管深度时电离腔密度分布图

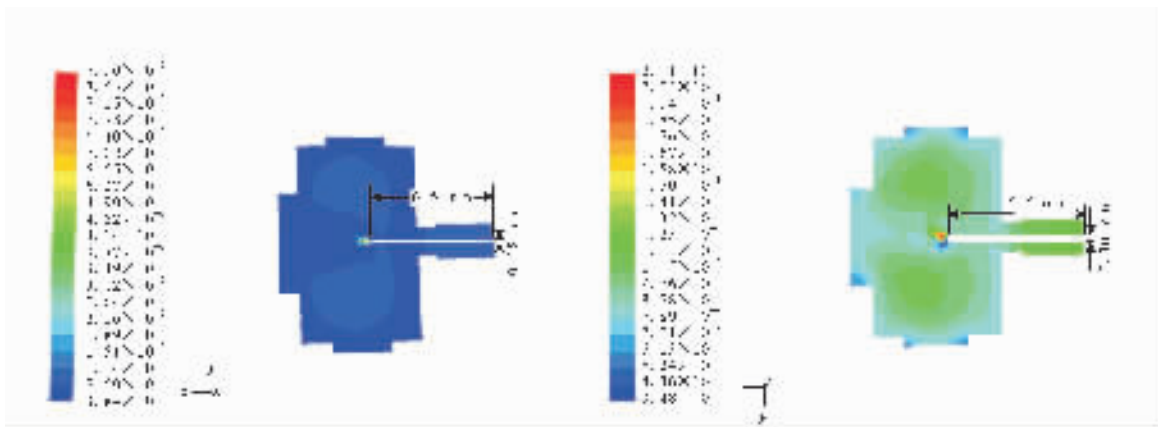
Fig. 4 Density profile of the ion source with different depth of the inside capillary

3.3 不同毛细管口径对密度分布的影响

在毛细管孔径分别为 0.18、0.30 mm,流体在相应初始压强下,体积流量为 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,出口压力为 0.013 Pa 时,利用 Fluent 对电离腔内的气体进行数值模拟获得密度分布,示于图 5。

从图中得知,毛细管直径为 0.30 mm 时,对应的电离腔内密度在 $7.89 \times 10^{-4} \sim 1.41 \times 10^{-3}$

$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 之间;毛细管直径为 0.18 mm 时,电离腔灯丝孔对应的中线处密度范围为 $3.84 \times 10^{-4} \sim 1.14 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$;结合图 4d,毛细管直径为 0.25 mm 时,电离腔灯丝孔对应的中线处密度范围为 $5.95 \times 10^{-4} \sim 9.61 \times 10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,可见毛细管口径对电离盘旋区域内的密度影响不大。考虑到需减轻涡轮分子泵的负荷,延长其使用寿命,可考虑使用较细的毛细管。



注: a. 毛细管直径 0.18 mm,深度 6.5 mm; b 毛细管直径 0.30 mm,深度 6.5 mm

图 5 不同毛细管口径对应的电离腔密度分布图

Fig. 5 Density profile of the ion source with different diameter of the inside capillary

4 结 论

将 CFD 应用于 GC/MS 研究领域,对 GC/MS 离子源气体状态进行研究,并对电离腔流体分布进行数值分析,获得在毛细管伸入深度及毛细管口径不同时,EI 电离腔内的气体密度分布,为研究气体密度分布对离子源电离效率的影响提供了分析方法。

离子源内气体状态的研究表明,电离腔前级毛细管内流体处于粘滞流状态,电离腔后级聚焦透镜等为分子态,电离腔为粘滞-分子流态。

当毛细管伸入深度不变时,在毛细管出口相对非常小的区域范围内压力较高,绝大部分电离腔内压强仅有几帕甚至更低;毛细管出口处流体速度快,近似于喷射状态;在离子源出口处以及灯丝孔处,由于压力梯度也相对较大,流体速度比腔内其他区域快;毛细管口处密度较大,然后迅速变小,出口处流体密度最低。这些都充分说明了基于数值模拟对离子源进行分析研究是行之有效的。

通过对毛细管伸入电离腔不同深度得出的密度图进行比较,在伸入深度为 6~7 mm 时,离子盘旋区域密度较大。在伸入深度为 6.5 mm 时,电子发射盘旋区域的密度最高,可以达到很

好的电离效果,这为毛细管伸入电离腔最佳深度提供了依据。

通过对不同孔径的毛细管伸入电离腔相同深度时得出的密度图进行比较,电子发射盘旋区域的密度相差不大,因此,可使用较细的毛细管以减小涡轮分子泵的负荷,延长其使用寿命。

致谢:感谢北京北分仪器技术公司张文凭工程师在工作中给予的帮助。

参考文献:

- [1] KRANENDIJK M, WATERVAL G C M, SOMSEN G W, et al. Evaluation of the sensitivity of miniaturized liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry for pharmaceutical analysis[J]. Journal of Separation Science, 2005, 28(14): 1 796-1 802.
- [2] MILETIF M, NESKOVIC O, VELJKOVIC M, et al. Mass spectrometric study of the dissociative ionization of sulphuryl fluoride by monoenergetic electron impact. Part I. Heteronuclear fragment ions[J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 1996, 10(15): 1 961-1 965.