第39卷 第6期 质谱学报 Vol. 39 No. 6
2018年11月 Journal of Chinese Mass Spectrometry Society Nov. 2018

基于膜连续进样和脉冲进样的便携式质谱进样技术研究

李宝强，李翠萍，张众垚，孔景临，张 琳
（军事科学院防化研究院，国民核生化灾害防护国家重点实验室，北京 102205）

摘要：针对国产便携式质谱仪在维持真空条件下提高进样效率的问题，研究了膜连续进样和脉冲进样技术。利用实验室组装的膜连续进样和脉冲进样装置，使用二甲苯标气开展了在不同膜温、不同进样流量、不同脉冲频率条件下的进样实验；利用国内厂家生产的膜替换 Hapsite 用进样阀中的膜，在相同膜温和不同进样流量条件下对比分析了两种膜的性能。结果表明：提高膜温度、增大进样流量可以有效提高便携式质谱仪的离子流信号强度，缩短响应时间和减少峰拖尾现象；在膜温度不变的条件下，增大进样流量可以有效地缩小两种膜性能之间的差距；采用脉冲进样时，随着脉冲电压频率的增大，既可以有效地保持仪器的真空度，又可以提高离子流信号强度、缩短响应时间。

关键词：便携式质谱；膜进样；脉冲进样；Hapsite 用膜
中图分类号：O657.63 **文献标志码**：A **文章编号**：1004-2997(2018)06-0715-07
doi：10.7538/zpxb.2018.0042

Portable Mass Spectrometer Introduction Technology Based on Membrane Continuous Introduction and Pulse Introduction

LI Bao-qiang, LI Cui-ping, ZHANG Zhong-yao, KONG Jing-lin, ZHANG Lin
(*State Key Laboratory of NBC Protection for Civilian, Institute of Chemical Defense of the Academy of Military Science of PLA, Beijing* 102205, *China*)

Abstract: Aiming to the inlet efficiency of domestic portable mass spectrometer which could keep vacuum degree, the membrane continuous introduction and pulse introduction technology were researched. Based on the testing apparatus of membrane and pulse introduction, the experiment was carried out with the xylene standard under the conditions of different temperature, different introduction flow and different pulse frequency. Using domestic produced membrane replaced imported membrane which was used in the

收稿日期：2018-04-18；**修回日期**：2018-06-27
基金项目：国家自然科学基金项目(61775017)资助
作者简介：李宝强(1986—)，男(汉族)，河北石家庄人，工程师，从事信号与信息处理研究。
E-mail：libaoqiang0512012@163.com
通信作者：李翠萍(1966—)，女(汉族)，山西五寨人，高级工程师，从事质谱仪及信号处理研究。E-mail：cuipingli86@126.com
网络出版时间：2018-09-14；**网络出版地址**：http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180912.1414.002.html

injection valve of Hapsite, and their performance was compared under the conditions of same temperature and different introduction flow. In the membrane continuous introduction experiment, when the membrane temperature was set at 40 ℃, compared with the intensity of signal at 100 mL/min, the intensity of signal at 200 mL/min and 300 mL/min were improved by 40.7% and 85.5%, respectively. When the introduction flow was set at 300 mL/min, compared with the response time and peak tailing at 40 ℃, the response time was shortened by 24.1% and the peak tailing was reduced by 63.6% at 80 ℃. In the two kinds of membrane comparing experiment, keeping the temperature constant, the gap between domestic membrane and imported membrane could be narrowed by enhancing the introduction flow. The intensity gap was reduced by 68.9% and the peak tailing gap was reduced by 93.8% when the introduction flow was enhanced from 100 mL/min to 300 mL/min. In the pulse introduction experiment, when the membrane temperature was set at 40 ℃ and the introduction flow was set at 100 mL/min, compared with the intensity of signal at 1 Hz (pulse frequent), the intensity of signals at 5 Hz and 10 Hz were improved by 48.2% and 55.9%, and the response time at 10 Hz was shortened by 5.6% compared with the response time at 1 Hz, and the peak tailing at 10 Hz was improved by 7.8% compared with the peak tailing at 1 Hz, and the reason was that the membrane desorption process was mainly influenced by temperature, and when the temperature stays the same, the introduction quantity increase could result in extending the desorption process. The experimental results showed that improving temperature and introduction flow could strengthen the intensity of signal, shorten response time and reduce peak tailing. It could not only keep the vacuum degree, but also improve the intensity of ions and cut down the response time on the basis of strengthening the pulse voltage when using the pulse introduction.

Key words: portable mass spectrometer; membrane introduction; pulse introduction; Hapsite

便携式质谱仪既具有广谱性、快速性和定性定量准确的优点，又具有体积小、质量轻、功耗低的特点，能够用于现场检测化学或生物有毒有害物质。为了减少样品离子与真空腔体中背景分子的碰撞，提高质谱仪检测的灵敏度、分辨率和信噪比，质量分析器需在较高真空度的环境中工作。随着常压电离源的出现以及便携式质谱技术的快速发展，应用于便携式质谱仪的真空系统获得了较多关注。便携式质谱仪与实验室质谱仪相比，在灵敏度、分辨率以及真空系统性能等方面均较低，特别是在保持真空能力方面存在一定差距，无论是小型分子泵还是小型离子泵与 NEG 泵的组合真空泵，都无法与实验室大型分子泵性能相比。因此，在实际应用过程中，便携式质谱仪如何在维持真空的条件下提高离子传输效率值得深入研究。因此，很多仪器公司，如 Creare、KNF、Pfeiffer 在研发小型真空泵的同时，也在开展离子进样系统研究，以弥补小型真空泵抽速的劣势，提高离子传输效率。离子进样接口的孔径需与真空泵的抽速匹配，接口孔径大可以提高离子传输效率，但是会使大量的中性粒子进入真空区域，需要体积更大、抽速更高的真空泵；接口孔径小虽然可以降低真空泵的负担，但是减少了进入质量分析器的样品离子的数量，导致离子丰度下降，信号强度减弱[1]。由于小型真空泵的抽速较低，适合便携式质谱仪的进样技术为膜进样技术和非连续进样技术[2]。

膜进样法无需前处理、进样速度快、可分离和富集目标物，是适合便携式质谱仪现场在线分析的一种进样方法[3]。Gao 等[4]在小型圆柱形离子阱，Riter 等[5]在 Mini10 中都曾使用膜

进样技术。本课题组使用的国产便携式质谱仪膜进样部分是由 Parker 进样阀与自制的膜承载装置组成。Hapsite 使用的进样阀是从 Parker 公司定制的,该阀的内部结构有所改变,其进样口面积大于普通 Parker 阀。本研究将在膜连续进样实验(不同膜温、不同进样流量)的基础上,从离子流丰度、响应时间和下降时间等方面检验膜进样的性能,并采用国内厂家生产的膜替换 Hapsite 用进样阀中膜的方法,完成两种膜的性能对比分析。由于 Parker 进样阀支持脉冲进样方式,在实验中对非连续进样技术(脉冲进样)也进行了研究。

1　膜进样与非连续进样

1.1　膜进样技术

膜进样过程分为 3 步[6]:1) 膜表面对样品的选择性吸附;2) 样品沿浓度梯度渗透进入膜;3) 样品在真空侧的解吸附,其原理示于图 1。该进样方式既能使样品通过膜吸附/解吸附过程进入仪器,又能阻止环境中的水蒸气、颗粒物等干扰物进入仪器,也能够有效地保持仪器的真空度[7-9]。

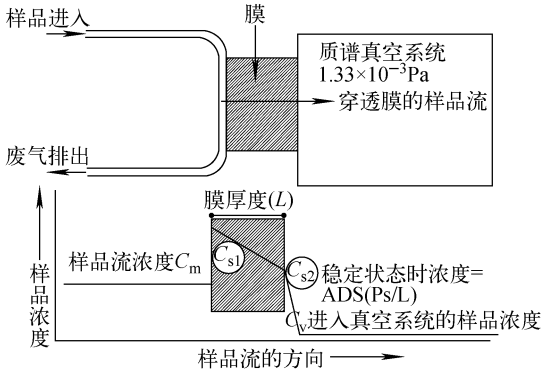


图 1　膜进样的原理图

Fig. 1　Schematic diagram of membrane injection

平衡态的渗透速率决定了仪器的最大响应值,而非平衡态的渗透速率决定了响应时间[10]。在平衡态条件且渗透过程不受样品溶解度和压力的影响下,膜的传输特性可由 Fick 定律描述:

$$I_m(x,t) = -A \cdot D \cdot \left(\frac{\partial C_m(x,t)}{\partial x}\right) \quad (1)$$

式中:I_m 为膜的传输速率(mol/s);A 为有效膜面积(cm^2);C_m 为样品浓度(mol/cm^3);D 为扩散系数(cm^2/s),该系数与样品和膜的性质相关,也受浓度梯度 C_m 的影响;x 为样品在膜内的位置(cm)。

在平衡态时,亨利定律成立:

$$C_m = S \cdot P_s \quad (2)$$

式中:S 为溶解度系数($mol/Pa \cdot cm^3$),受温度的影响;P_s 为样品侧压力(Pa)。由此,可以将式(1)改写为:

$$I_{ss} = -A \cdot D \cdot S \cdot (P_s/L) \quad (3)$$

式中,L 为膜厚(cm)。式(3)只适合在膜内产生溶解实现渗透的情况,并不适合多孔膜。10%～90%的响应时间可由 Fick 定律得到:

$$t_{10\%\sim90\%} = 0.237(L^2/D) \quad (4)$$

1.2　非连续进样技术

Gao 等[11]在普渡大学研发的 Mini10 和 Mini11 等小型质谱仪上应用了一种非连续大气压接口(discontinuous atmospheric pressure interface,DAPI),该接口由放置在金属毛细管内部的一根硅毛细管连接外部环境和低压真空腔室,一个夹阀控制管路的开启与闭合,开启脉冲为+24 V,持续时间 10～30 ms,该方法的缺点是样品分子传输效率较低,导致仪器检测灵敏度下降。Wei 等[12]提出了一种脉冲针孔大气压接口(pulsed pinhole atmospheric pressure interface,PPAPI),由高频电磁阀控制外部环境与真空腔室接口的开启与关闭,与 DAPI 相比,样品分子传输效率较高,其原理示于图 2。文章选用的 Parker 脉冲进样阀与 Wei 等提出的 PPAPI 类似。

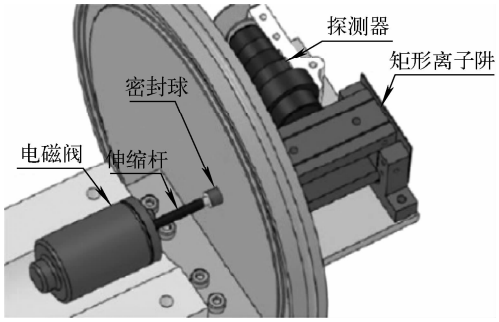


图 2　脉冲针孔大气压接口(PPAPI)原理图

Fig. 2　Schematic diagram of PPAPI

2 实验部分

2.1 仪器、材料与样品

国产便携式质谱仪：聚光科技（杭州）股份有限公司产品；AFG3022C 信号发生器：泰克公司产品；MSO9104A 示波器：美国 Agilent 公司产品；D08-1F 型质量流量计：北京七星华创公司产品；VAC-100 型脉冲进样阀：美国 Parker Hannifin 公司产品；XMT-615 智能 PID 温度控制器：鸿海科技公司产品。

二甲苯标气（浓度 24.79 mg/m^3）：大连大特气体有限公司产品。

2.2 实验条件

2.2.1 质谱条件 离子化能量 70 eV；分辨率：半峰宽 0.5；扫描速度：低速；质量扫描范围 m/z 50～300。

2.2.2 相关配置 在 Parker 脉冲进样阀的基础上自组装脉冲进样阀，实验用膜为北京橡胶研究设计院生产的厚 50 μm 膜和 Hapsite 用膜（二者均为聚二甲基硅氧烷（PDMS）膜）；进样时间 10 s；质谱扫描方式：选择离子扫描（m/z 91，105，106）。

2.3 膜进样和脉冲进样实验

2.3.1 膜连续进样实验 选取膜温分别为 40、50、60、70、80 ℃，进样流量分别为 100、200、300 mL/min，记录总离子流离子丰度（峰值减去基线）、响应时间（10%峰强处到最高峰强的时间）、峰下降时间（最高峰强到 10%峰强处的时间），每组实验重复 3 次，取平均值，结果示于图 3。

从图 3a 可知，在温度低于 70 ℃时，二甲苯的离子丰度具有随进样膜温度升高而下降的趋势，这是因为平衡态的传输速率发挥主导作用。二甲苯在膜内的溶解度系数随着温度升高而下降，使膜的渗透速率下降，由式（3）可知，离子丰度随着温度升高而降低。当温度高于70 ℃时，扩散系数随着温度的升高而升高，使膜的传输速率上升，扩散发挥主导作用，但扩散系数也受浓度梯度的影响。当流速较小时，浓度梯度降低，扩散系数较小；当流速较大时，浓度梯度增大，扩散系数较大。在图 3a中，与 100 mL/min 时的离子丰度相比，流量为 200 mL/min 和 300 mL/min 时的离子丰度随着流量增加而增大，以 40 ℃进样为例，分别增大了40.7%和 85.5%。

从图 3b 可知，二甲苯的响应时间随着进样膜温度升高而逐渐减小。由式（4）可知，响应时间取决于膜厚度和样品在膜内的扩散系数。由于膜厚度一定，扩散系数受温度、样品性质和浓度梯度的影响，随着温度逐渐上升，扩散系数逐渐增大，响应时间逐渐减小。以流量 300 mL/min 时的响应时间为例，40 ℃时的响应时间为 11.46 s，80 ℃时的响应时间为 8.7 s，减小了 24.1%，实验结果与理论相符合。

从图 3c 可知，随着温度的升高，二甲苯的下降时间逐渐减少。因为下降时间主要受膜的解吸附过程影响，在质谱真空系统侧，真空度保持不变时，膜的解吸附过程主要受温度影响，随着温度升高，解吸附效率提高，二甲苯下降时间减少。以流量 300 mL/min 时的下降时间为例，40 ℃时的下降时间为 45.78 s，80 ℃时的响应时间为 16.68 s，减小了 63.6%。

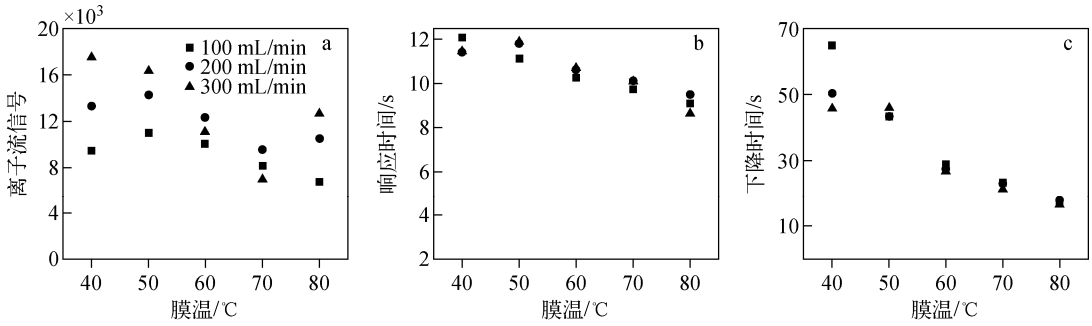


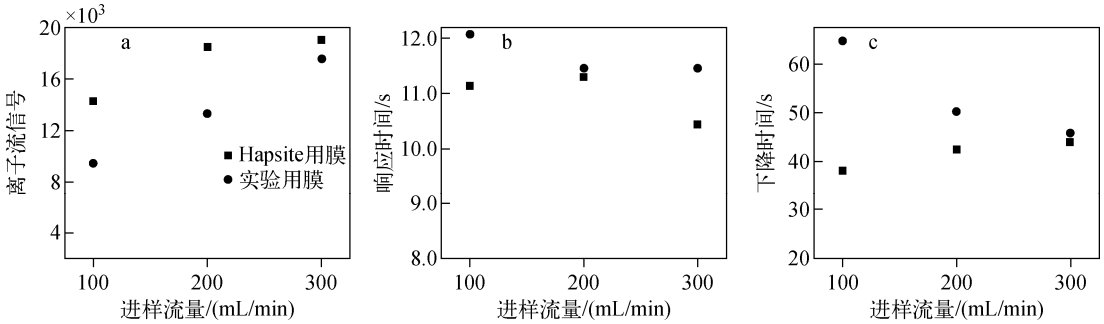
图 3 不同膜温和进样流量的总离子流离子丰度（a）、响应时间（b）和下降时间（c）

Fig. 3 Ion abundance (a), response time (b) and fall time (c) of different membrane temperatures to sample flow

2.3.2　实验用膜与 Hapsite 用膜的性能对比

在膜温度为 40 ℃,进样流量分别为 100、200 和 300 mL/min 时,记录使用国内厂家生产的实验用膜与 Hapsite 用膜的总离子流离子丰度、响应时间、峰下降时间,每组实验重复 3 次,取平均值,结果示于图 4。

从图 4a 可知,在离子丰度方面,实验用膜低于 Hapsite 用膜,但二者的丰度都随着流量增大而逐渐增强,并且丰度差距逐渐缩小,从 100 mL/min 时的 4.83×10^3 缩小到 300 mL/min 时的 1.5×10^3,缩小了 68.9%。从图 4b 可知,实验用膜的响应时间较 Hapsite 用膜慢,这表明实验用膜在渗透和扩散作用方面的性能低于 Hapsite 用膜,但二者相差不大,最大差值为 300 mL/min 时的 1.02 s。从图 4c 可知,在下降时间方面,实验用膜同样大于 Hapsite 用膜,表示实验用膜在低压一侧(即真空侧)的解吸附性能要低于 Hapsite 用膜,但二者之间的差距随着流量的增大(膜内浓度梯度的增大)而迅速减小,差距从 100 mL/min 时的 26.72 s 缩小到 300 mL/min 时的 1.66 s,缩小了 93.8%。因此,针对当前实验用膜的工艺和性能低于 Hapsite 用膜的现状,在膜温度一定的情况下,可以通过增加进样流量的方式提高膜进样效率,从而弥补二者之间的差距,这对便携式质谱仪器的真空系统性能提出了较高的要求。



注:a. 离子丰度;b. 响应时间;c. 下降时间

图 4　实验用膜与 Hapsite 用膜的性能对比

Fig. 4　Contrast test of experiment used membrane and Hapsite used membrane

2.3.3　膜脉冲进样实验　在膜温度为 40 ℃,进样流量分别为 100、200 和 300 mL/min,脉冲电平信号为 1、5 和 10 Hz(采用的是方波信号,高电平与低电平信号比例均为 50%)时,记录总离子流离子丰度、响应时间、峰下降时间,每组实验重复 3 次,取平均值,结果示于图 5。

频率为 1、5 和 10 Hz 时,进样阀每次开启,持续时间分别为 500、100 和 50 ms。图 5a 是频率 5 Hz,电压 24 V 的脉冲电压信号。从图 5b 可知,在相同的进样流量条件下,离子丰度随着脉冲频率的增大而逐渐增大。以流量 100 mL/min 为例,与 1 Hz 时的离子丰度相比,5 Hz 和 10 Hz 的离子丰度分别提高了 48.2%和 55.9%。这是由于脉冲进样可以在一定程度上提高样品侧压力,由式(2)可知,浓度梯度增大导致信号增强。从图 5c 可以看出,在相同的进样流量下,响应时间随着脉冲频率的增大而逐渐减小,以 100 mL/min 时为例,差距从 1 Hz 时的 13.56 s 缩小为 10 Hz 时的 12.8 s,缩小了 5.6%。这是由于在膜温确定的情况下,浓度梯度的增大导致扩散系数增大,根据式(4),响应时间与扩散系数成反比,从而导致响应时间缩短。从图 5d 可以看出,在相同的进样流量下,下降时间随着脉冲频率的增大而逐渐增大,以 100 mL/min 时为例,差距从 1 Hz 时的 50.9 s 增大到 10 Hz 时的 54.9 s,增大了 7.8%。这是由于进样浓度有了一定的增加,而膜的解吸附过程主要受温度的影响,在膜温保持不变的情况下,解吸附系数保持不变,进样量增加导致解吸附过程延长,从而增加了下降时间。在实际应用过程中,可以通过适当提升膜进样温度来提高解吸附效率,减弱质谱峰拖尾现象。

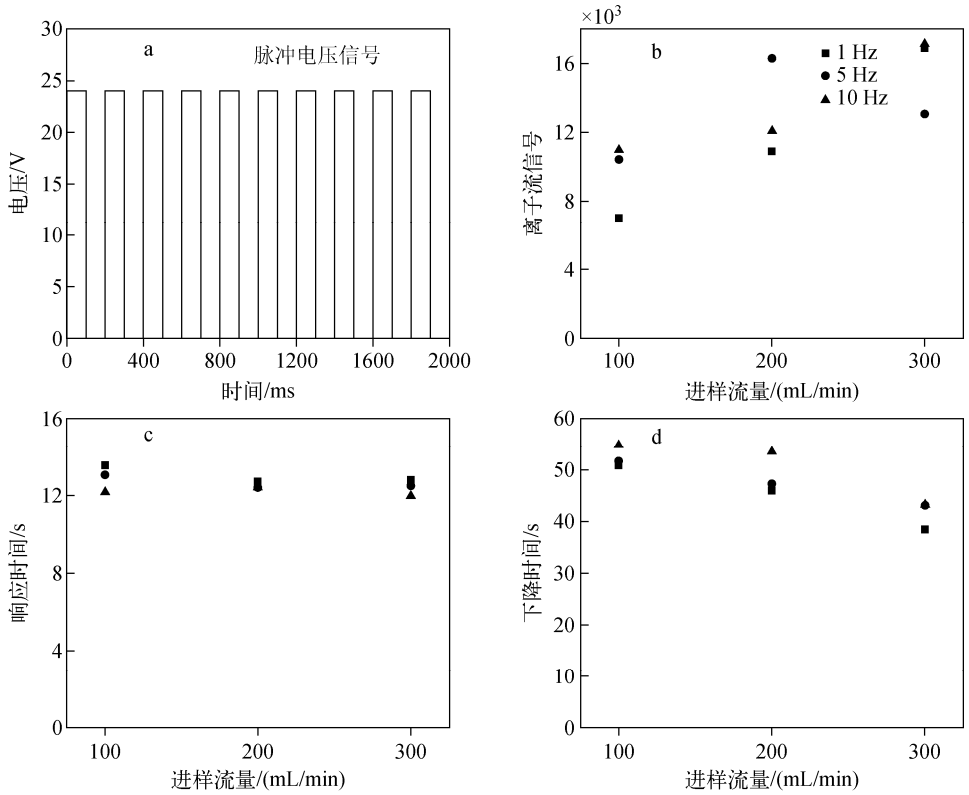


图 5 脉冲电压信号(a)及不同脉冲频率下不同进样流量的总离子流离子丰度(b)、响应时间(c)和下降时间(d)

Fig. 5 Pulse voltage signal (a) and ion abundance (b), response time (c) and fall time (d) of different pulse frequency to sample flow

3 结论

本实验研究了便携式质谱仪膜进样技术，在国产便携式质谱仪的基础上，利用 Hapsite 与进样阀组装了膜进样和脉冲进样实验装置，开展了国内厂家生产的膜在不同膜温、不同进样流量条件下的进样实验。利用国内厂家生产的膜替换进样阀中的 Hapsite 用膜，在相同膜温和不同进样流量条件下，对比分析了两种膜的性能。使用国内厂家生产的膜，在不同脉冲频率和不同进样流量条件下进行了脉冲进样性能实验。结果表明，提高膜温度、增大进样流量可以有效地提高便携式质谱仪的离子流信号强度，缩短响应时间和减少峰拖尾现象；在膜温度不变的情况下，增大进样流量可以有效地缩小国内厂家生产的膜与 Hapsite 用膜性能之间的差距；采用膜脉冲进样方式，随着脉冲电压频率的增大，既可以保持仪器的真空度，又可以在一定程度上提高离子流的信号强度，缩短响应时间。

参考文献：

[1] GAO L, COOKS R G, OUYANG Z. Breaking the pumping speed barrier in mass spectrometry: discontinuous atmospheric pressure interface[J]. Anal Chem, 2008, 80(11): 4 026-4 032.

[2] SNYDER D T, PULLIAM C J, OUYANG Z, et al. Miniature and fieldable mass spectrometers: recent adcances[J]. Analytical Chemistry, 2016, 88(1): 2-29.

[3] 余博凡，温丽丽，宋永会，等. 膜进样/飞行时间质谱实时分析水源水中挥发性有机污染物[J]. 光谱学与光谱分析，2011，31(8)：2 259-2 262.
YU Bofan, WEN Lili, SONG Yonghui, et al. Realtime analysis of volatile organic compounds in source water by membrane inlet/time-of-flight mass spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(8): 2 259-2 262(in Chinese).

[4] RITER L S, PENG Y, NOLL R J, et al. Analytical performance of a miniature cylindrical ion

trap mass spectrometer[J]. Anal Chem, 2002,74 (24): 6 154-6 162.

[5] JOHNSON R C, COOKS R G, ALLEN T M, et al. Membrane introduction mass spectrometry: trends and applications[J]. Mass Spectrometry Reviews, 2000, 19(1): 1-37.

[6] RITER L S, CHARLES L, TUROWSKI M, et al. External interface for trap and release membrane introduction mass spectrometry applied to the detection of inorganic chloramines and chlorobenzenes in water[J]. Rapid Communications In Mass Spectrometry, 2001, 15(23): 2 290-2 295.

[7] JANFELT C, GRAESBOLL R, LAURITSEN F R. Characterization and optimization of membrane inlets for a miniature ion trap mass spectrometer operating at a high background pressure of humid air[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2008, 276(1): 17-23.

[8] JANFELT C, LAURITSEN F R, TOLER S K, et al. Method for quantification of chemicals in a pollution plume using a moving membrane-based sensor exemplified by mass spectrometry[J]. Anal Chem, 2007, 79(14): 5 336-5 342.

[9] HOU K, WANG J, LI H. A new membrane inlet interface of a vacuum ultraviolet lamp ionization miniature mass spectrometer for on-line rapid measurement of volatile organic compounds in air[J]. Rapid Communications In Mass Spectrometry, 2007, 21(22): 3 554-3 560.

[10] LAPACK M A, TOU J C, ENKE C G. Membrane mass spectrometry for the direct trace analysis of volatile organic compounds in air and water[J]. Anal Chem, 1990, 62(13): 1 265-1 271.

[11] GAO L, COOKS R G, OUYANG Z. Breaking the pumping speed barrier in mass spectrometry: discontinuous atmospheric pressure interface[J]. Anal Chem, 2008, 80(11): 4 026-4 032.

[12] WEI Y, BIAN C, OUYANG Z, et al. A pulsed pinhole atmospheric pressure interface for simplified mass spectrometry instrumentation with enhanced sensitivity[J]. Rapid Communications Mass Spectrometry, 2015, 29(8): 701-706.