

文章编号:1671-6833(2019)02-0092-05

环境湿度对 FAIMS 检测性能的影响

杜 正¹, 王学峰², 左国民², 朱迎男³, 高 适², 张立功², 张永谦², 刘海鹏²

(1. 中国人民解放军 92609 部队,北京 100077; 2. 陆军防化学院,北京 102205; 3. 天津大学 化工学院,天津 300350)

摘 要: 非对称场离子迁移谱 (FAIMS) 在化学检测领域最具优势,研究价值巨大且应用前景广阔。本文简要介绍了 FAIMS 技术工作原理,以及当前的研究与应用情况。同时,本课题利用自行设计并组装的实验装置,测定了不同湿度下 FAIMS 信号强度与出峰位置等相关参数。在实验湿度范围内,在 $DF=50\%$ 时,峰值与相对湿度呈线性关系;三维图谱中 PIP 均连续;PIP 位置补偿电压值随湿度的增大而略有增大。为选择 FAIMS 检测的最佳环境湿度提供了数据支持。

关键词: FAIMS; 原理; 化学检测; 应用; 湿度

中图分类号: O657; TH843 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2019.02.014

0 引言

近年来,全球范围的恐怖事件频发且有愈演愈烈之势。我国面临的反恐形势同样严峻。军用毒剂和有毒有害工业化学品,被恐怖分子广泛使用,对全球公共安全产生严重威胁。准确、快速、便捷的检检技术一直是化学检测领域的研究热点。目前,主流的便携式化学检测装备有:便携式气相色谱-质谱 (GC-MS)、离子迁移谱 (IMS)、金属氧化物半导体 (MOS) 传感、光离子化检测 (PID)、火焰光度检测 (如: AP4C)、电子俘获检测器 (ECD) 等^[1]。这些技术设备可以不同程度地满足事发现场毒剂的甄别与监测,但也存在技术性缺陷。便携式 GC-MS 价格昂贵,检测周期偏长;PID、MOS 和 ECD 检测技术抗干扰性和可靠性不够好,难以满足复杂环境条件下的检测,综合比较,离子迁移谱可作为复杂环境下毒剂动态监测的优选技术。传统离子迁移谱仍然存在微型化难度大,分辨率不够高的问题^[1]。近年来,非对称场离子迁移谱 (FAIMS, field asymmetric waveform ion mobility spectrometry) 技术得到了快速发展,FAIMS 是一种芯片级检测技术,能够高效分离干扰气体分子与待检测目标分子,提高选择性和信噪比。因此,此类技术开发对提升我国化学检测和化学公共安全

全事件的处置水平具有重要意义。

1 FAIMS 工作原理与特点

1.1 工作原理

FAIMS 技术是基于 Mason 与 McDaniel 发表于 1973 年的实验研究^[2]。1993 年,该技术首先由 Buryakov 等学者用于多原子离子的分离^[3]。与 IMS 结构类似,FAIMS 仪器主要分为进样器、离子化区、迁移区、检测器 4 部分^[3]。FAIMS 仪器的核心部件即为迁移区的两块电极板。

FAIMS 主要利用高场强下离子迁移率会随电场强度变化的特性来分离不同种类的化合物。其工作基础来自于离子迁移率 (K) 在高电场下的非线性变化 $\Delta K/K$,也被称为迁移率非线性函数,如图 1(a) 所示,反映了离子分子微观碰撞属性,因此也被称为“离子指纹”。FAIMS 迁移管的基本结构及工作方式如图 1(b) 所示。间距为 d 的平行电极及相应的支撑结构构成可施加电场的气流及离子流通道,产生高频高幅值不对称电场 (常压下其幅值通常大于 $10\,000\text{ V/cm}$,频率为 MHz 量级),称为分离电压 (DV),筛选离子使其选择性通过平行电极迁移管的电压称为补偿电压 (CV),通过迁移芯片的离子流与补偿电压构成 CV-I 的 FAIMS 谱图。谱图峰位置即顶点处的 CV,如图 1

(c)所示。离子流在射频电压(DV)作用下,因非线性函数特性的不同在电场方向分离;在CV的作用下,或者流向电极被中和,或者随载气流出迁移区。通过不同DV下的CV-I谱图分析,便可以得到离子非线性函数特性,进而在离子分离的基础上实现对离子的识别。

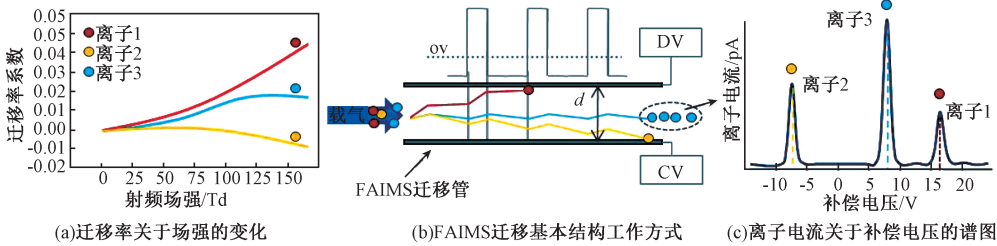


图 1 FAIMS 工作原理、工作方式及谱图

Fig.1 FAIMS' operating principle, mode and spectrogram

FAIMS 谱图分为三维和二维两种形式。三维图谱通常是在若干个不同的 E_{RF} 值(或 E_{RF}/N 值, $Td, 1 Td = 1 \times 10^{-17} V \cdot cm^2$; N 为单位体积内气体分子数量密度, cm^{-3})条件下分别对 U_{CV} 进行扫描而获得,其图谱的横轴表示 U_{CV} (或 E_{CV}/N) 的值,纵轴表示 E_{RF} (或 E_{RF}/N),图谱的颜色表示离子电流的信号强度。根据三维图谱,可选定某一固定的射频电场,生成该射频电场条件下信号强度随补偿电压的变化关系图像,即 FAIMS 二维形式的图谱,亦可同时将多个不同射频电场强度下的二维图谱同时置于同一图中,如图 2 所示。

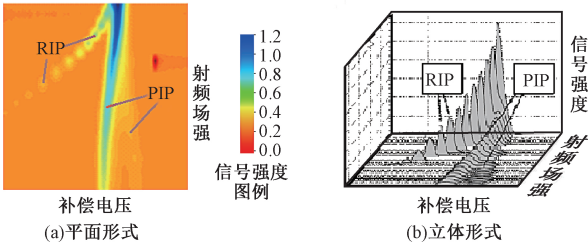
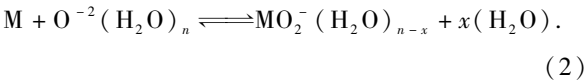
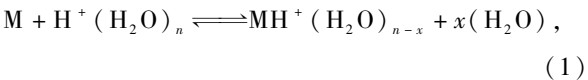


图 2 典型 FAIMS 谱图

Fig.2 Typical spectrogram of FAIMS

FAIMS 的工作模式可分为正模式和负模式。两种模式的主要区别在于离子化区所发生的反应以及在检测器上产生信号的离子。样品分子(M)会与反应物离子碰撞生成产物离子^[4],从而在谱图中形成反应物离子峰(RIP)和产物离子峰(PIP)。反应如下^[4]:



1.2 FAIMS 的技术特点

- ①相比于传统 IMS,结构简单,易于微型化;
- ②离子的运动轨迹呈折线,运动路径更长,分辨率更高;
- ③FAIMS 中运动的是连续的离子束,而不

是由离子门控制的脉冲式离子束,故灵敏度更高;

④FAIMS 适用的领域及监测对象更加广泛,从民用到军用,从小分子物质(如 TNT 及沙林、芥子气等)到大分子物质(如蛋白质)均可。

2 FAIMS 技术的发展与应用

FAIMS 技术与传统低场离子迁移谱 IMS 相比,在检测分辨率和检测限方面有明显的优势。其性能提升方面的研究主要集中在两方面,一是解决样品高效离子化的问题,二是提高离子高分辨分离检测性能。

作为 FAIMS 离子源主要有:放射性离子化、电晕放电离子化及大气压辉光放电离子化等。放射性(如 ^{63}Ni 等)离子源简单、稳定、方便,可以提供可靠的化学离子化特征,但是,其 β 射线的离子化效率相对较低,导致响应线性范围较窄,而且由于具有放射性,在应用中受到了诸多限制^[5]。电晕放电离子化是利用极不对称电场下的气体放电使样品分子电离的方式,这类离子源结构简单,通常采用针-板结构^[6],其放电产生的离子流强度可达 ^{63}Ni 的 10 倍,是一种高效的离子化方法,提高了离子利用率。刘坤等^[7]基于微机电系统 MEMS 工艺开发出了一种新型敞开式直流电晕放电化学离子源,性能稳定,实现了多种化学品的灵敏检测。大气压辉光放电离子源是一种新型离子源,与电晕放电相比,大气可以产生更多的反应离子,有效提高离子化效率从而提高检测灵敏度,对环境痕量化学品的检测具有明显优势^[8]。

在离子的分离与检测方面,高场不对称波形离子迁移谱利用迁移率非线性效应提高了分辨率,通过连续进样来提高检测灵敏度。增加分离电场强度是提高 FAIMS 分辨率最有效的手段,可以通过提高分离电压或缩小迁移沟道间距来实现。

2001 年 Eiceman 研究小组首先提出了基于 MEMS 的 FAIMS^[9],2008 年英国 Owlstone 公司首次提出了一种新的 FAIMS “Chip”^[10],沟道宽度为 35 ~ 100 μm . 2012 年 Owlstone 公司开发出手持式 FAIMS,整个仪器的大小为 12 cm \times 12 cm \times 15 cm,质量仅为 1.2 kg^[11]. 2015 年,Owlstone 推出基于 LIGA 工艺的 FAIMS 芯片. 芯片选用高导电金属,可以大大减少电荷累积效应,其设计的沟道宽 100 μm ,长 700 μm ^[12]. Miller 等^[13]利用微机电系统(MEMS)技术研发了一种新型的 FAIMS,由一个长方体迁移管和一套平行电极组成,其迁移管尺寸为 3 cm \times 1 cm \times 0.2 cm,并检测到了浓度低至 100 mg/m^3 的甲苯蒸气. 清华大学唐飞和王晓浩^[14]、中国科学院孔德义等^[15-16]均研究了基于平行极板的 FAIMS 迁移芯片结构,也获得了较高的灵敏度和分辨率.

FAIMS 用于化学战剂检测的报道虽然相对较少,但研究结果均表现出较高的灵敏度. 据报道,美国矿井安全设备有限公司曾经投入市场的一种基于 FAIMS 技术的检测设备对沙林和光气的检测下限分别为 8 mg/m^3 和 4 mg/m^3 ^[5,17]. Owlstone 公司开发的 Nexsense C 对化学战剂及模拟剂具有较好的检测性能^[17].

3 FAIMS 湿度实验

3.1 实验目的

FAIMS 的检测过程与结果受到电离源种类、样品温度、载气种类、载气流率、载气湿度等多种因素的影响. 湿度是重要的环境因素之一,且湿度的影响也成为离子迁移谱研究之中的热点. 本实验通过记录湿度大小与 FAIMS 信号强度与出峰位置等参数,研究二者之间的关系,旨在确定适宜的 FAIMS 检测湿度条件,并为检测环境湿度提供数据支持.

3.2 实验装置与操作

自行设计并搭建的装置如图 3 所示. 考虑到实验消耗空气量较大,为减少因频繁更换钢瓶对实验造成的影响,本实验采用空气发生装置产生空气气流,所发生的气流已分别经过三道活性炭及分子筛吸附过滤装置处理,且又经过沉降除尘操作(以上过滤吸附、除尘流程均在空气发生装置中进行),以避免尘粒进入管路及实验设备,所发生的空气气流又通入 FAIMS 进行测试,所产生的背景图谱较为干净,满足实验要求. 进入实验体系的气流大小由阀门控制. 气流首先通过分子筛/

活性炭过滤装置,以去除空气中多余的水分和微小颗粒物. 将细的聚四氟乙烯管置于恒温水浴锅中,极少量的水蒸气可透过管壁进入管路. 通过对水浴锅按照由低到高的顺序设定不同的水浴温度,可控制进入管路的水蒸气的量,从而产生不同湿度. 露点仪主要借助半导体制冷的方法,测定出含水蒸气的空气的露点,进而通过露点和体系压力,可计算出空气的湿度. 经稀释的气体通过膜过滤装置进一步去除微小颗粒物后,进入 FAIMS 仪器进行测定,而后排出. 每调节至一个新的水浴温度时,先使水温上升并稳定到设定值(一般需 10 ~ 15 min,温度示数波动不超过 $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ 方认为稳定),而后等待露点仪示数稳定(一般需再等待 10 min,露点仪示数上下波动总幅度不超过 $0.3\text{ }^\circ\text{C}$ 方认为稳定),再使 FAIMS 仪器稳定至少 30 min,取此后的 10 幅 FAIMS 图谱进行分析.

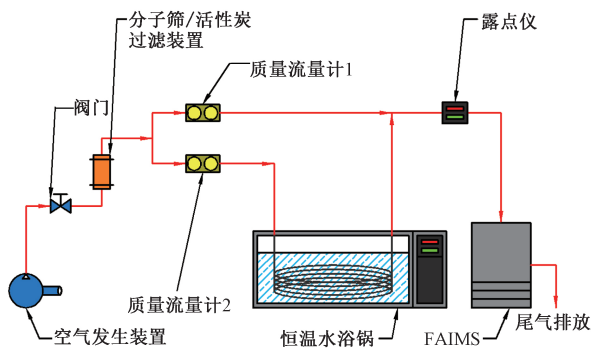


图 3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

3.3 实验条件及参数

FAIMS 检测仪型号: Owlstone 公司生产的 LonestarTM 型. 本研究团队对芯片进行了进一步优化设计;流量控制器 1 设定值:2 000 mL/min;流量控制器 2 设定值:15 mL/min;水浴锅设定温度:35.0、45.0、55.0、65.0、75.0、85.0、95.0 $^\circ\text{C}$; $U_{\text{RF max}}$:43.0 V; U_{RF} 频率:25 MHz;DF 值设定变化范围:20.0% ~ 80.0%; $E_{\text{RF max}}$:1.23 kV/cm; $(E_{\text{RF}}/N)_{\text{max}}$:185.91 Td;DF 扫描密度:30 条;CV 值扫描范围:-6.0 V ~ +6.0 V;每幅三维图谱完成扫描用时:100 s;芯片核心温度:70.0 $^\circ\text{C}$;芯片沟道宽度(即两电极之间间距):35 μm ;室温:27.0 $^\circ\text{C}$;室内气压:1.0 atm;电离源:放射源⁶³Ni. 13X 型球形分子筛参数:直径 1.0 ~ 1.6 mm,粒度 $\geq 96\%$,堆密度 0.60 g/mL,磨损率 $\leq 0.20\%$,静态水吸附 $\geq 25\%$. 木质颗粒状活性炭参数:灰分 $\leq 6\%$,碘值 $\leq 1\ 000\text{ mg}/\text{g}$,堆密度 0.34 g/mL, BWC $\geq 10\text{ g}/(100\text{ mL})$,目数 6 \times 8.

3.4 实验结果与分析

水浴锅未加水且未加热和水浴温度 35.0 ℃ 条件下的正模式图谱分别如图 4 所示。

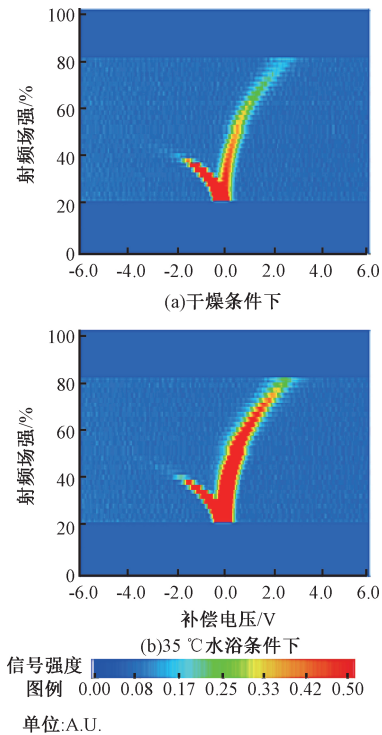


图 4 干燥和 35 ℃ 水浴条件下正模式谱图
Fig. 4 Spectrogram obtained under dry and 35 ℃ water bath condition, respectively

如上文所述,取露点仪稳定后 FAIMS 仪器再稳定至少 30 min 后的 10 幅图谱进行分析. 对其中正模式 DF = 50% 时的峰位置及峰值取平均值,再计算得出各个设定水浴温度下进入 FAIMS 的 空气的相对湿度,可得表 1.

表 1 湿度与信号关系

露点仪示数/℃	相对湿度/%	CV 值/V	峰值/(A. U.)
-45.2	0.309	0.458 309	0.759 968
-43.1	0.387	0.458 309	0.765 773
-38.2	0.644	0.481 794	0.945 754
-34.4	0.940	0.481 794	1.001 697
-30.0	1.434	0.481 794	1.196 028
-24.5	2.376	0.481 794	1.525 369
-19.3	3.745	0.528 764	2.087 565

根据表 1 可得出信号强度与相对湿度关系回归图,如图 5 所示。

实验过程中发现,同一幅三维图谱中,增加 DF 值会使 PIP 的位置(补偿电压)逐渐增大,表明实验条件下水蒸气所生成的产物离子的迁移率

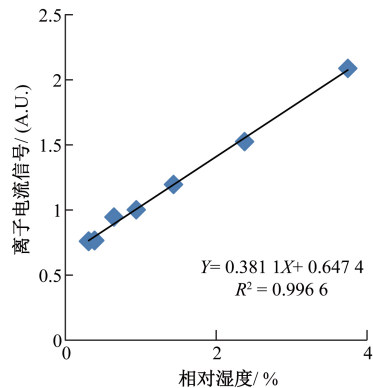


图 5 信号强度与相对湿度回归关系
Fig. 5 Result of regression analysis of humidity and signal intensity

K 随着射频场强的变化而变化. PIP 信号强度随补偿电压的增大而减小,说明随着射频场强的增强,未到达检测元件的离子数量减少,大部分离子运动至迁移区极板,被中和后随气流而离开迁移区. 三维图谱中 PIP 均较为连续,表明实验条件下未出现离子转化(即电离区生成的离子在迁移区进一步发生反应生成其他种类离子或电中性分子). 实验湿度范围内,PIP 的数量只有 1 个,实验湿度范围内未检测出其他种类的产物离子. 从表 4 中还可注意到,DF = 50% 时的 PIP 位置补偿电压值随湿度的增大而略有增大. 根据上文中式 (1)、(2),推测其原因在于湿度增大导致所生成的产物离子中络合的水分子数量即 $(n - x)$ 的值发生变化,即产物离子种类发生变化,但由于 PIP 位置变化幅度很小,则可认为在实验湿度范围内,该影响可以忽略不计. 从图 5 中可以看出,在实验条件下,DF = 50% 时的峰值与相对湿度呈现线性关系.

高湿度条件下,可能会造成 FAIMS 迁移区间隙湿度同样增大而被击穿,且 FAIMS 检测元件信号饱和,影响检测器元件的使用寿命,故实验中未采用更高湿度。

4 结论

本课题自行设计并组装一套实验装置,用以测定不同湿度下,FAIMS 信号强度与出峰位置等相关参数,进而研究湿度大小与 FAIMS 检测性能之间的关系. 实验结果表明,在实验条件下,水蒸气所生成的产物离子的迁移率 K 随着射频场强的变化而变化. 在 DF = 50% 时,峰值与相对湿度呈现线性关系. 由于湿度增大,使得产物离子种类发生变化,因此,PIP 位置补偿电压值随湿度的增大而略有增大. 实验湿度范围内,三维图谱中 PIP

均连续,表明未检测出其他种类产物离子.本课题研究为选择 FAIMS 检测的最佳环境湿度提供了数据支持.

参考文献:

- [1] PUTON J, NAMIEŚNIK J. Ion mobility spectrometry: current status and application for chemical warfare agents detection[J]. *TrAC trends in analytical chemistry*, 2016(85): 10–20.
- [2] 吴福民. 高场非对称波形离子迁移谱关键技术研究[D]. 成都: 电子科技大学空天科学技术研究院, 2012.
- [3] 林丙涛. 高场不对称波形离子迁移谱技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学工程学院, 2010.
- [4] ZHANG J, LI L, GUO D, et al. Determination of hazardous chemicals by microchip-based field asymmetric ion mobility spectrometric technique[J]. *Chinese journal of analytical chemistry*, 2013, 41(7): 986–992.
- [5] EICEMAN G A, KARPAS Z, HILL JR H H. Ion mobility spectrometry[M]. CRC press, 2013: 128.
- [6] 王静, 蔡忆昔, 包伟伟, 等. 针-网式离子风发生器的散热研究[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2016, 37(3): 88–91+96.
- [7] 刘坤, 唐飞, 王晓浩, 等. 一种用于高场非对称波形离子迁移谱系统的新型敞开式化学离子源[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(8): 1662–1670.
- [8] PORTOLÉS T, SALES C, ABALOS M, et al. Evaluation of the capabilities of atmospheric pressure chemical ionization source coupled to tandem mass spectrometry for the determination of dioxin-like polychlorobiphenyls in complex-matrix food samples[J]. *Analytica chimica*

acta, 2016, 937: 96–105.

- [9] MILLER R A, NAZAROV E G, EICEMAN G A, et al. A MEMS radio-frequency ion mobility spectrometer for chemical vapor detection[J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2001, 91(3): 301–312.
- [10] BOYLE B, KOEHL A, RUIZ-ALONSO D, et al. A MEMS fabricated device for field asymmetric ion mobility spectrometry[C] // *Proceedings of the 59th pittcon conference*, New Orleans, LA, 2008.
- [11] SCHNEIDER B B, COVEY T R, COY S L, et al. Planar differential mobility spectrometer as a pre-filter for atmospheric pressure ionization mass spectrometry[J]. *International journal of mass spectrometry*, 2010, 298(1): 45–54.
- [12] TOUTOUNGI D, HART M, SOMERVILLE J, et al. Field asymmetric ion mobility spectrometry filter[M]. Google patents, 2016.
- [13] MILLER R A, EICEMAN G A, NAZAROV E G, et al. A novel micromachined high-field asymmetric waveform-ion mobility spectrometer[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2000, 67(3): 300–306.
- [14] 李华, 王晓浩, 唐飞, 等. 一种微型 FAIMS 传感器芯片的研制[J]. *物理化学学报*, 2010, 26(5): 1355–1363.
- [15] 林丙涛, 陈池来, 孔德义, 等. 载气流速对高场不对称波形离子迁移谱的影响[J]. *分析化学*, 2010, 38(7): 1027–1030.
- [16] 陈池来, 赵聪, 王电令, 等. 基于 MEMS 的新型高场不对称波形离子迁移谱仪[J]. *微纳电子技术*, 2011, 48(2): 112–117.
- [17] 夏治强. 化学武器防御与销毁[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014: 305–312.

The Effect of Humidity on FAIMS Detection Performance

DU Zheng¹, WANG Xuefeng^{2*}, ZUO Guomin², ZHU Yingnan³, GAO Shi², ZHANG Ligong², ZHANG Yongqian², LIU Haipeng²

(1. Unit No. 92609 of PLA, Beijing 100077, China; 2. Institute of NBC Defence, Beijing 102205, China; 3. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: The technology of high field asymmetric ion mobility spectrometry (FAIMS) with both huge research value and broad application, had great advantages in the field of chemical detection. The principles of FAIMS technology were briefly introduced in this paper, as well as the current research update and applications. In this study, a set of self-designed apparatus was built and used for the determination of a series of FAIMS parameters in different humidity conditions. Within the experimental range of humidity, the peak values were linear to the humidity when DF = 50%; the signals of PIP were continuous in 3D spectrogram; the values of compensation voltage in the position of PIP increased with the increase of humidity. The results provided data support for optimizing the environmental humidity during the determination using FAIMS.

Key words: FAIMS; principles; chemical detection; application; humidity