

文章编号: 0254-5357(2013)03-0409-06

常压环境下铅笔芯的质谱放电行为研究

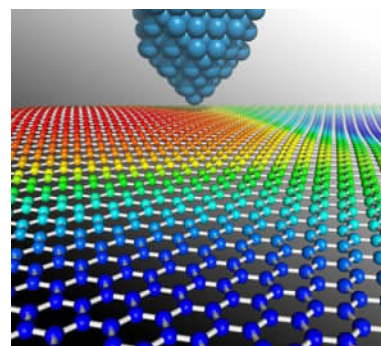
周亚飞, 李 操, 肖赛金, 陈焕文, 张兴磊*

(江西省质谱科学与仪器重点实验室, 东华理工大学, 江西 南昌 330013)

摘要: 铅笔芯内所含石墨和黏土的混合比例如果不符合国家标准, 将不利于计算机读卡设备正确识读和非专业人士鉴定。本文采用常压质谱法对不同黑度(石墨含量)、硬度的铅笔芯进行分析, 为实现铅笔品质的快速鉴别提供了一种有效的技术手段。该方法直接将铅笔芯作为电离装置, 在高电压作用下以空气(相对湿度40%)为介质, 铅笔芯产生电晕放电, 其放电行为能够对质谱信号产生直接影响。实验优化了工作条件, 分析了6种型号铅笔芯(4B、3B、2B、HB、H和2H)中石墨含量与其质谱信号之间的关系, 并结合主成分分析(PCA)对不同型号铅笔芯进行区分。结果表明, 不同型号铅笔芯的放电行为对质谱信号产生较大影响, 质谱信号随铅笔芯中石墨含量的增多而增强; 6种型号铅笔芯区分正确率高达99%以上。此方法操作简单且可重复性强, 可用于市场上不同品质铅笔芯的快速鉴定。

关键词: 铅笔芯; 主成分分析; 质谱; 放电行为

中图分类号: P619.252; O657.63 **文献标识码:** A



铅笔是人们学习工作中不可或缺的书写、绘画工具。铅笔^[1]的笔芯由石墨和黏土按一定比例混合而成, 按国家标准铅笔根据石墨浓度分为18种型号(如B、2B、H等), B(BLACK)代表笔迹的黑度, H(HARD)代表硬度, B前面的数字越大, 则石墨含量越高, 铅芯越软, 黑度越高; H前面的数字越大, 表明铅芯硬度越高, 黑度越低。计算机读卡设备是利用红外线感应炭(石墨)进行识别, 我国产的读卡设备就是按照2B铅笔的石墨浓度进行设计的。为降低成本, 一些厂家生产的假冒伪劣2B铅笔大多是用少量石墨和掺杂大量黏土制成, 达不到国家规定的要求, 不易于计算机的识别, 会给考生造成损失。此外, 工业上用于涂层硬度分析的铅笔硬度仪也同样需要质量合格的铅笔作为标号来测定涂膜的硬度。因此, 需要开发一种快速有效的分析方法来判断其质量标准。

目前除了专门厂家能够辨别按一定配比标准生产的不同石墨含量的铅笔芯之外, 很少有其他方法用于不同品质铅笔芯的鉴定。已有文献报道, Black等^[2]采用基质辅助激光解吸电离(MALDI)质谱法将不同黑度的铅笔芯作为基质材料分析样品, 研究表明, 样品离子的信号强度会随铅笔芯黑度的增加而增强。Langle等^[3]同样将铅芯作为基质校准材料, 采用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱法(MALDI-ToF-MS)成功地应用于小分子物质的研究, 结果表明只有2B铅芯能够得到分子研究的最优结果, 由此可以将2B铅芯与其他铅芯区分开。但这些方法旨在对样品进行分析, 铅笔芯只作为样品分析的选择基质, 未曾用于铅笔芯的品质鉴定。

常压质谱法^[4-10]以其原位、实时、在线、高灵敏度和高选择性等优点成为目前质谱分析领域研究的热点之一。且质谱法分析能力强、精确度高, 结合主

收稿日期: 2012-10-25; 接受日期: 2012-12-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(21265001); 江西省自然科学基金项目(2010GZH0002); 江西省科技支撑计划项目(20113BCB24024)

作者简介: 周亚飞, 硕士研究生, 分析化学专业。E-mail: zhouyafei01234@163.com。

通讯作者: 张兴磊, 讲师, 主要从事分析化学研究。E-mail: leizi8586@126.com。

成分分析(PCA)对复杂样品(如尿液、茶叶、油等)进行较好区分的能力已经得到普遍应用^[7,11-16]。本研究依据导电材料(铅笔芯)在常温、常压下直接电离空气介质产生不同质谱信号的原理,并结合PCA对不同石墨含量的铅笔芯产生的信号差异进行区分。基于此,本文建立了一种新的分析方法,将分析对象(铅笔芯)作为电离装置,利用石墨在高电压作用下的导电性,铅笔芯发生电晕放电,以周围环境为载体,如电离空气中的水分产生初级离子,这些初级离子在电场的作用下获得能量,与待测物发生作用而进入质谱仪进行分析检测,再将不同铅笔芯的质谱数据应用PCA方法直观地呈现出来。此方法为快速、准确、高通量筛选不同品质铅笔芯提供了一种技术手段,也为常压质谱在导电材料品质鉴定中的应用提供了参考价值。

1 实验部分

1.1 仪器与样品

LTQ-XL型线性离子阱质谱仪(美国Finnigan公司)配有Xcalibur数据处理系统。

自动活动铅笔芯4B、3B、2B、HB、H和2H六种

型号(日本派通PENTEL,直径0.5 mm,长6 cm)。

1.2 实验方法

本文将不同型号的铅笔芯作为放电针,获得其指纹谱图并结合PCA进行区分。首先将6种型号的铅笔芯一端削成同样大小的尖端,每种型号铅笔芯准备4个,标明型号和编号。每种型号铅笔芯平行测定4次,每次扫描3 min,每次平行测定进行多次平均取3个点,这样每种型号铅笔芯取12个点,将得到的质谱数据导入Excel中, m/z 15~ m/z 200范围为自变量,因变量为不同质荷比的绝对丰度,然后进行PCA分析。使用以上方法可以减少铅笔芯削尖过程中存在的人为误差。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的优化

本文研究铅笔芯尖端对周围空气放电所引起的质谱信号的变化。空气相对湿度约40%,因而空气中的水分是产生初级离子的主要形式如 H_3O^+ 。通过前期的预实验表明,电离电压、离子传输管温度和铅笔芯的距离(包括放电尖端与施加电压的距离和尖端与质谱口的距离)对信号强度的影响比较大。

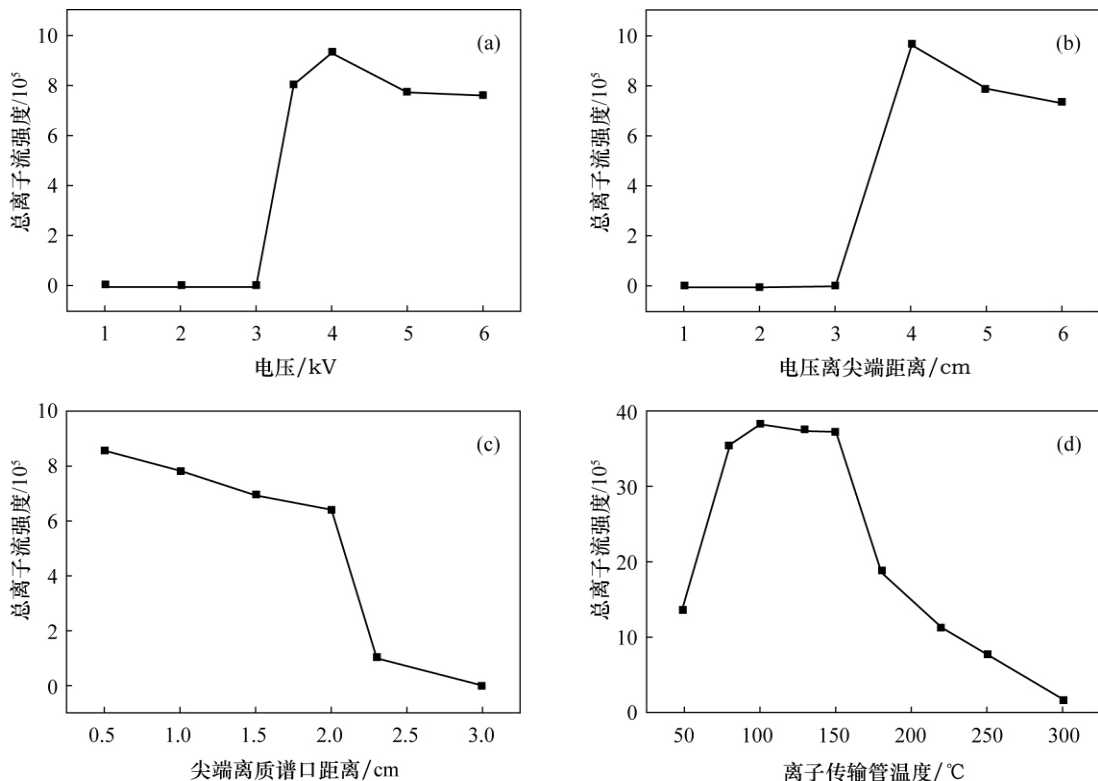


图1 影响总离子流信号强度的4个实验条件的优化

Fig. 1 Optimization of the four experiment working conditions for signal intensity of total ion chromatogram

条件实验: (a) — 电离电压; (b) — 铅笔芯尖端与电压位置的距离; (c) — 铅笔芯放电尖端与质谱口的距离; (d) — 离子传输管温度。

因此需要对以上条件进行系统的优化(如图1所示),使优化后的总离子流图稳定且强度高。

实验以2B铅笔芯为代表,在正离子模式下进行实验优化,电离电压的大小对信号强度的影响如图1a所示。当电离电压小于3 kV时,信号强度弱而且不稳定,可能是由于初级离子产生或者积累不足所致;电压大于4.5 kV时,虽然信号强度很高,但电离电流过大而产生尖端明显的放电现象;而电离电压在3.5 kV左右时信号强度高且稳定(放电电流 $< 2 \mu\text{A}$)。电压所加在长度为6 cm的铅笔芯间的位置对信号强度的影响如图1b所示,在4 cm处信号最好最稳定。此外,铅笔芯尖端与质谱口的距离为1.5 cm时为最佳(如图1c所示),此时信号平稳,小于这个距离虽然强度高但电离电流会过大,而且信号出现明显波动不够稳定。同时,本实验对离子传输管的温度进行了优化(如图1d), $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 总离子流强度最高最稳定。

根据以上实验,得到优化的条件为:电离电压为3.5 kV,铅笔芯尖端与所加电压位置的距离为4 cm,铅笔芯放电尖端与质谱口的距离为1.5 cm,离子传输管温度为 150°C 。此外其他质谱条件如下:正离子模式,质量扫描范围为 $m/z 15 \sim m/z 200$,离子传输管电压35 V,透镜电压85 V。还有其他工作条件由LTQ-MS系统自动优化。

2.2 铅笔芯型号与质谱信号强度的关系

本文选取了6种常用型号铅笔芯作为研究对象,分别是2H、H、HB、2B、3B和4B。由于不同型号的铅笔芯导电性不同,因而放电行为也会存在差异,因此需要分析铅笔芯黑度或者硬度对信号强度的影响是否存在一定规律性。实验对不同石墨含量的铅笔芯进行分析,结果表明:4B铅笔芯的总离子流强度最高,依次为3B、2B、HB和H、2H铅笔芯信号强度最低(如图2所示)。文献[2]资料显示:B前面的数字越大(石墨含量越高),离子信号强度越高。与此结论类似,本工作同样证明了:石墨含量越高,导电性能越好,质谱信号强度就越高;反之,石墨含量越低,导电性能越差,信号强度越低。但如果在理想状态下,也就是在没有人为误差和环境变化的条件下,铅笔芯石墨含量(黑度)与信号强度存在正相关。研究这一规律可用于铅笔芯石墨含量的比较,有望为铅芯作为电极材料或用于基质辅助激光解吸电离(MALDI)的基质材料提供初步的选择依据^[3,17]。

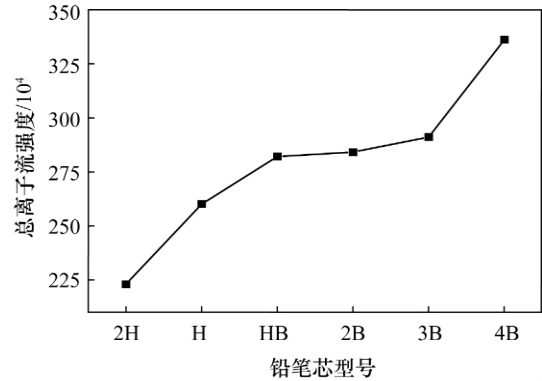


图2 不同型号铅笔芯对总离子流强度的影响

Fig. 2 Effect of different pencil leads on signal intensity

2.3 铅笔芯指纹谱图

在优化的实验条件下,采用正离子模式记录 $m/z 15 \sim m/z 200$ 范围内不同铅笔芯的指纹谱图。如图3所示,不同型号铅笔芯引起的质谱信号存在差异:首先,总离子流强度的差异最为显著(如图2所示),铅笔芯中石墨含量越高,质谱信号强度就越高;其次,周围环境中不同物质离子化的丰度强弱也存在较小差异,从图3中可以看出各个质谱峰的不同相对强弱。出现这种现象是由于不同型号铅笔芯中石墨的含量不同导致电阻不同,从而使放电行为产生差异,影响信号的强弱。图3中 $m/z 36$ 、 $m/z 37$ 、 $m/z 54$ 和 $m/z 55$ 可能分别为水的团簇 $[\text{2H}_2\text{O}]^+$ 、 $[\text{2H}_2\text{O} + \text{H}]^+$ 、 $[\text{3H}_2\text{O}]^+$ 和 $[\text{3H}_2\text{O} + \text{H}]^+$,少量的 $m/z 51$ 可能是 $[\text{MeOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$,同时证明了相对湿度为40%的室内主要含水分,还可能残留少量的甲醇挥发气体。这些特征物质信号强度的差异成为区分不同型号铅笔芯的主要依据。

2.4 铅笔芯的主成分分析

本文将所获得的不同型号铅笔芯的指纹谱图用可视化的PCA^[18]形象地呈现出来。在正离子模式下,每种型号铅笔芯的前三个主成分得分情况如图4所示,从图中可以清楚地看到6种型号的铅笔芯几乎被分成6块,而且每种型号都较集中,黑度较大的4B、2B、3B几乎和其他铅笔芯区分开了,这表明质谱分析方法较稳定、精确度高,能较好地区分不同型号的铅笔芯样品。图中前三个成分PC1、PC2、PC3能最大程度区分样品,贡献率分别为87.0%、12.0%和0.9%,区分总和达到99.9%(如图4a所示),其中PC1起最主要作用,可以体现绝大部分变量的信息,能更充分地表明种类的差异性。从载荷图(图4b)可以看出,对PC1贡献最大的质谱信号依

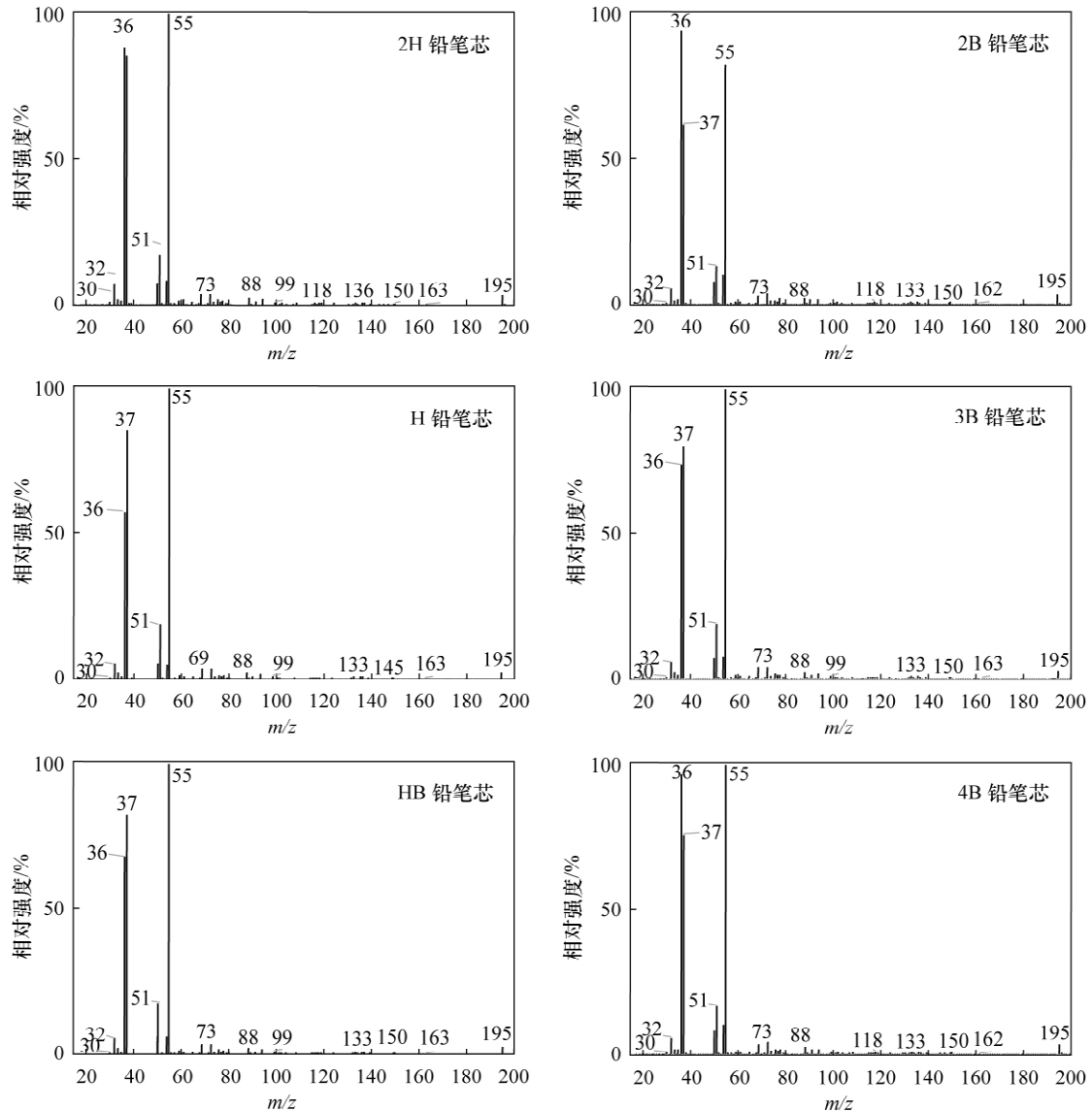


图3 铅笔芯在正离子检测模式下的质谱图

Fig.3 Mass spectra of lead core in positive ion detection mode

次为 m/z 36、 m/z 37、 m/z 55 和 m/z 54,可能分别是 $[2H_2O]^+$ 、 $[2H_2O + H]^+$ 、 $[3H_2O + H]^+$ 和 $[3H_2O]^+$,说明不同铅笔芯电晕放电,电离空气中水分的能力存在差异,这些关于水的团簇可能是区分不同样品的主要特征物质,与指纹谱图的数据特征相一致。

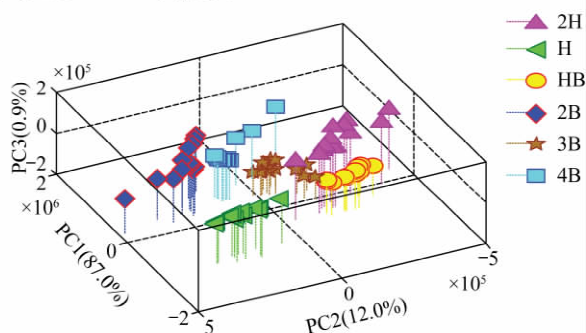
2.5 分析速度与稳定性

分析速度是分析方法的主要性能参数之一。实验设置全谱扫描时间为 100 ms,单个样品(4个/型号)分析时间约 1.5 min,能够进行直接快速地分析。此外,实验在优化的条件下,总离子流信号稳定性高,相对标准偏差不大于 8.5% ($n=12$),可重复性高。由此表明此方法可用于快速区分不同铅笔芯。

3 结语

本文根据不同石墨含量铅笔芯在高电压条件下所产生的质谱信号,结合 PCA 对 6 种型号的铅笔芯进行数据分析,研究结果表明铅笔芯的石墨含量(黑度)与其产生的质谱信号存在正相关,与文献资料相吻合;不同黑度、硬度铅笔芯使得一些水团簇峰的总离子流强度存在显著差异,通过 PCA 能够将其成功区分出来。虽然本工作未对真假 2B 铅笔进行区分,但从 6 种铅笔芯的区分结果来看,此方法同样也适用于 2B 铅笔的真假区分。之前报道的 MALDI 方法需要通过样品分析来判定铅笔芯是否符合作为基质的条件,也只局限于将 2B 与非 2B 铅笔的区分。相比之下,本文方法操作简单,无需其他样品辅

(a) 铅笔芯 PCA 三维得分图



(b) 三个主成分 PCA 载荷图

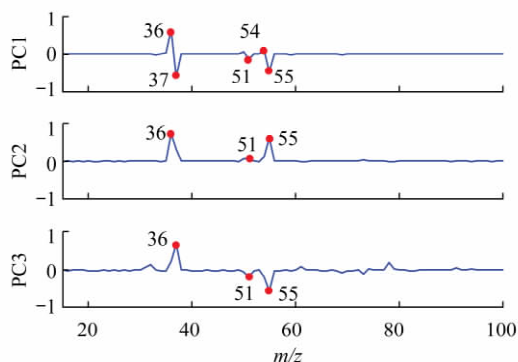


图4 正离子检测模式下铅笔芯质谱数据 PCA 分析结果

Fig.4 PCA results of pencil leads in positive ion detection mode

助,能够应用于多种不同石墨含量的铅笔芯的品质鉴定,可对市面上铅笔是否合格作一准确判定。

同理可知,不同材质的导体或半导体材料由于其电阻率的不同也可以通过此方法区分,这为进一步鉴定无机导电材料或者贵重金属提供了有利的研究基础。此方法的不足之处在于对分析物形状(如长度、横截面、尖端等)要求比较苛刻,须类似放电针,这样在一定电压作用下分析物尖端才易于产生电晕放电;此外,目前此方法也无法确定材料导电性与其质谱信号的相关系数,未来尚需进一步探究。但该方法无疑为铅笔芯品质鉴定提供了一种快速、实用的新方法。

致谢:在本文撰写过程中得到东华理工大学周炜和河北工业大学刘亚丽同学的帮助,特此感谢!

4 参考文献

- [1] Burgelman J C, Henry P. The Pencil—A History of Design and Circumstance [M]. *Revue belge de philologie et d'histoire*, 1994, 72(4): 929–930.
- [2] Black C, Poile C, Langley J, Hermiman J. The use of pencil lead as a matrix and calibrant for matrix-assisted laser desorption/ionisation [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20(7): 1053–1060.
- [3] Langley G J, Hermiman J M, Townell M S. 2B or not 2B, that is the question: Further investigations into the use of pencil as a matrix for matrix-assisted laser desorption/ionisation [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 21(2): 180–190.
- [4] 陈焕文, 赖劲虎, 周瑜芬, 郝延富, 李建强, 张燮, 王志刚, 罗明标. 表面解吸常压化学电离源的研制及应用 [J]. *分析化学*, 2007, 35(8): 1233–1240.
- [5] 贾滨, 张兴磊, 丁健桦, 杨水平, 陈焕文. 电喷雾萃取电离质谱技术及其应用进展 [J]. *科学通报*, 2012, 57(20): 1918–1927.
- [6] 欧阳永中, 韩京, 鲍廷义, 贾滨, 李超, 汪志成. 新型常压热解离化学电离装置的研制及应用 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(1): 64–70.
- [7] Chen H W, Pan Z Z, Talaty N, Raftery D, Cooks R G. Combining desorption electrospray ionization mass spectrometry and nuclear magnetic resonance for differential metabolomics without sample preparation [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2006, 20(10): 1577–1584.
- [8] Chen H W, Lai J H, Zhou Y F, Huan Y F, Li J Q, Xie Z, Wang Z C, Luo M B. Instrumentation and characterization of surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2007, 35(8): 1233–1240.
- [9] Yang S, Ding J, Zheng J, Hu B, Li J, Chen H, Zhou Z, Qiao X. Detection of melamine in milk products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(7): 2426–2436.
- [10] Ding J, Gu H, Yang S, Li M, Li J, Chen H. Selective detection of diethylene glycol in toothpaste products using neutral desorption reactive extractive electrospray ionization tandem mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(20): 8632–8638.
- [11] Wu Z C, Chen H W, Wang W L, Jia B, Yang T L, Zhao Z F, Ding J H, Xiao X X. Differentiation of dried sea cucumber products from different geographical areas by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(20): 9356–9364.
- [12] Pan Z Z, Gu H W, Talaty N, Chen H W, Shanaiah N, Hainline B E, Cooks R G, Raftery D. Principal component analysis of urine metabolites detected by

- NMR and DESI-MS in patients with inborn errors of metabolism [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(2): 539–549.
- [13] Chen H W, Liang H Z, Ding J H, Lai J H, Huan Y F, Qiao X L. Rapid differentiation of tea products by surface desorption atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2007, 55(25): 10093–10100.
- [14] Yao I, Sugiura Y, Matsumoto M, Setou M. In situ proteomics with imaging mass spectrometry and principal component analysis in the Scrapper-knockout mouse brain [J]. *Proteomics*, 2008, 8(18): 3692–3701.
- [15] Kellert M, Wagner S, Lutz U, Lutz W K. Biomarkers of furan exposure by metabolic profiling of rat urine with liquid chromatography-tandem mass spectrometry and principal component analysis [J]. *Chemical Research in Toxicology*, 2008, 21(3): 761–768.
- [16] Law W S, Chen H W, Balabin R, Berchtold C, Meier L, Zenobi R. Rapid fingerprinting and classification of extra virgin olive oil by microjet sampling and extractive electrospray ionization mass spectrometry [J]. *Analyst*, 2010, 135(4): 773–778.
- [17] Campos Prado Tavares P H, Sanches Barbeira P J. Influence of pencil lead hardness on voltammetric response of graphite reinforcement carbon electrodes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2008, 38(6): 827–832.
- [18] Abdi H, Williams L J. Principal component analysis [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, 2010, 2(4): 433–459.

Study on Discharge Behavior of Pencil Lead at Ambient Pressure by Mass Spectrometry

ZHOU Ya-fei, LI Cao, XIAO Sai-jin, CHEN Huan-wen, ZHANG Xing-lei*

(Jiangxi Key Laboratory for Mass Spectrometry and Instrumentation, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Graphite and clay mixed in pencil lead, with non-standard proportions will be read correctly by computer card reading equipment and identified by non-specialists. In this paper, a rapid and effective method based on atmospheric mass spectrometry utilizes quality evaluation for the pencil lead by the analysis of different degrees of blackness (graphite content) and hardness. At ambient pressure, with about 40% relative humidity, pencil lead was directly used as an ionization device to produce coronal discharge and impact the mass spectrum signals in air at high voltage. Here, experimental conditions were optimized, the relationship between the graphite content in pencil leads (e. g. 4B, 3B, 2B, HB, H and 2H) and their mass spectrum signals were analyzed, and six kinds of pencil leads were discriminated by principal component analysis (PCA). The results showed that the discharge behaviors of the different types of pencil lead have an influence on the signal intensity, which increases with the increasing graphite content in pencil lead. On the basis of the mass spectra raw data, six kinds of pencil lead were correctly identified to more than 99%. The method is available with a good reproducibility and straightforward operation, providing a rapid tool for the quality evaluation for commercially available pencil lead.

Key words: pencil lead; principal component analysis; mass spectrometry; discharge behavior