

文章编号: 1007-5461(2001)01-0001-08

激光质谱法: 原理及其在环境监测中的应用

李子尧, 魏杰, 张冰

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放实验室, 合肥 230031)

摘要 本文介绍了一种微量气体分析的新方法——激光质谱法。详细阐述了这种方法的原理, 即激光紫外吸收光谱与飞行时间质谱的双重组合, 并介绍了该方法的特色。重点描述了激光质谱法在两个方面的应用, 即汽车尾气以及垃圾焚烧炉排放物中污染物的探测。研究表明, 激光质谱法是一种有效的环境监测方法, 特别是它可作为剧毒物质二恶英 (PCDD/PCDF) 分析和检测的一种替代方法。

关键词 激光质谱法; 共振多光子电离; 飞行时间质谱; 环境监测

中图分类号: O657.63; X830.2 **文献标识码**: C

1 引言

环境污染问题是二十一世纪人类面临的最严峻挑战, 燃烧过程排放物是造成环境污染的最主要原因之一^[1~5]。因此治理和控制燃烧过程排放物为世界各国所关注。燃烧过程排放物除了 CO、CO₂、NO_x、SO₂ 等小分子以外 (它们是酸雨、温室效应的元凶), 微量的有机排放物, 特别是多环芳烃排放物日益引起人们的重视。这些化合物许多是致癌物, 其中二恶英类化合物 [Dioxins, 多氯二苯并二恶英 (PCDD) 和多氯二苯并呋喃 (PCDF) 的总称] 毒性剧烈, 其致癌毒性是黄曲霉毒素的 10 倍以上, 即使在饲料或水中的浓度仅仅十亿分之几也会给人畜带来极大的危害; 这些化合物又特别稳定, 极难分解, 如果不注意控制和治理, 在地球上累积的量将越来越多, 其后果就特别严重。二恶英的主要来源之一是垃圾在焚烧炉中的燃烧, 含氯有机化合物燃烧时在金属离子的催化下生成二恶英, 因此要警惕处理污染物不当造成的更为严重的污染! 这就需要对垃圾焚烧炉排放物进行实时连续在线监测, 以确定产生最少二恶英的燃烧条件。目前检测二恶英化合物的主要方法是气相色谱法, 但非常耗时, 不能进行实时动态监测。

激光质谱法是共振多光子电离 (REMPI) 与飞行时间质谱 (TOF-MS) 的结合。具有快速 (<100 ms)、高选择性 (光谱和质谱双重选择)、高灵敏度和多组份同时分析等优点, 非常适合于痕量污染气体特别是燃烧过程排放物实时动态监测。本文介绍激光质谱法的基本原理及其特点, 以及它在汽车尾气和垃圾焚烧炉排放物探测中的应用。

2 激光质谱法的原理

在对燃烧过程的产物进行定量分析时, 必须解决如下几个主要问题: (i) 燃烧产物中组份众多; (ii) 各种组份的浓度相差甚大 (从小于 1 ppm 到 20%); (iii) 浓度快速变化, 如汽车尾气中各组份的变化时间为 10~100 ms; (iv) 要求同时进行多组份分析。采用共振多光子电离质谱法有可能解决上述问题。

2.1 共振多光子电离 (REMPI)

在共振多光子电离时, 中性分子吸收一个或多个光子达到中间激发态, 再吸收一个或多个光子实现电离。通过与分子中间激发态的共振, 产生电离的几率很高。最简单的情况就是中性分子吸收一个光子达到其激发态, 再吸收第二个光子达到电离限之上的连续态。这就是 (1+1) 共振多光子电离过程。对某些分子, 特别是小分子, (1+1) 过程并不能达到电离限, 这时, 需要通过高阶多光子电离过程, 如 (1+1+1)、(2+1)、(2+1+1)、

收稿日期: 2000-05-08; 修改日期: 2000-07-18

(3+1) 等, 如图 1 所示. 由于每种分子都有其特殊的吸收光谱, 因而可用合适的激光波长来选择电离某些分子, 同时可抑制其他分子的离子信号 (图 1). 所以, 共振多光子电离方法可以对浓度相差很大的多组分样品进行选择性分析. 与能级较少且吸收带窄的原子不同, 分子具有很多的能级, 而能级间隔很小, 这会使它们的吸收带变得很宽, 有时还会重叠, 特别是在高温时 (如燃烧过程) 更是如此. 其结果会使选择性降低. 另一方面, 这会使多种组份在同一激光波长时吸收与电离同步发生, 但最后因质量数不同而实现多组份分析.

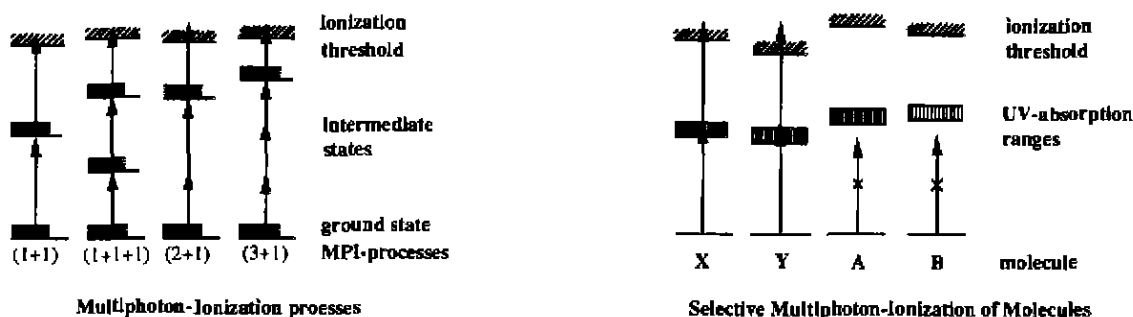


Fig.1 Resonance enhanced multiphoton ionization illustrated. Right part shows selective ionization through a suitable laser wavelength

2.2 飞行时间质谱

我们用飞行时间质谱仪对脉冲激光产生的离子进行选择探测. 离子通过电场加速后飞越飞行管, 到达探测器, 其飞行时间为: $t = L\sqrt{\frac{m}{e2V}}$. 其中 L 为飞行管的长度, V 为加速电压, e 为离子电荷. 因此离子的飞行时间与离子质量 m 的平方根成正比. 记录离子到达探测器的时间即可实现离子的质量分辨. 激光脉宽一般为 10 ns 以下, 我们以它为飞行时间测量的起始点. 直线式飞行时间质谱仪的质量分辨相对较低, 一般低于 1000. 而反射式飞行时间质谱仪的质量分辨可达 5000~20000.

除了高灵敏度和高质量分辨率外, 飞行时间质谱仪的另一个突出特点就是其高速度. 在目前情况下, 激光器和进样系统的重复率都可达到 100 Hz, 因此能实现 10 ms 的时间分辨.

2.3 实验装置

痕量气体探测实验装置的主要部分为一台飞行时间质谱仪 (图 2). 该装置主要包括三个部分. (A) 光源部分为一台固定波长或波长可调谐的激光器. (B) 离子源部分: 脉冲阀将待测气体引入真空室形成超声分子束, 与激光束垂直交叉, 分子吸收一个光子跃迁到高激发态, 再吸收一个光子使分子电离而形成离子. 由于不

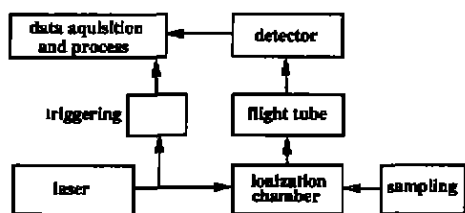


Fig.2 Scheme of experimental setup

同分子具有不同的光谱结构, 在同一束激光作用下仅能级结构合适的分子被电离, 从而实现光谱分辨. 在与分子束及激光束两者垂直的方向上通过加在电极上的高压将离子加速, 引入飞行管. 由于不同质量的离子获得的速度不同, 在自由飞行区的飞行时间也不同, 通过测量离子到达的时间就能实现离子的质量分辨. (C) 信号探测和处理部分: 离子信号用微通道板 (MCP) 及电子倍增器接收, 经过高频放大器及瞬态记录仪数字化后输入计算机进行处理.

2.4 激光质谱法的特色

选择性 激光质谱法采用二维的分析技术, 即通过共振多光子电离过程, 经过分子的中间激发态进行电离, 也就是通过紫外吸收光谱对样品进行选择 (第一维), 然后经过飞行时间质谱仪对样品进行质量选择 (第二维), 因此选择性非常高. 例如对燃烧过程进行分析时, 一个典型问题是将 CO 从 N₂ 中区分出来. 通过样品的选择电离, 就解决了这个问题. 在激光波长为 230.01 nm, CO 具有强吸收, 从而实现多光子电离, 此时 N₂ 完

全不电离。

多组分分析 与电子轰击 (EI) 一样, 紫外 (UV) 光和 REMPI 也是非常普遍的分子激发方式, 理论上可以适用所有的气相化合物。EI 的主要特点是完全无选择性 (如在约 70 eV 时), 出现强碎片信号而影响母体离子峰的出现。而采用 REMPI, 选择适中的激光光强, 则可实现“软电离”, 即仅有母体离子而没有碎片。因为所有分子在高能态都有较密集的能级分布, 某一类分子又有相似的能级结构, 因此同一束激光能同时电离混合气体中的此类分子, 即可实现多组分检测。

灵敏度 从原理上看, 激光质谱法可以实现单离子探测。芳香族碳水化合物为 REMPI 提供了理想的条件, 其第一电子激发态及电离势可由现有的紫外激光光源实现。因此, 最佳的灵敏度可由这类物质来实现。Senkan et al^[1] 用激光质谱法测得燃烧过程中萘的含量可低至 1 ppt。Boesl^[2] 在垃圾焚烧炉测得的多种 PAH 的浓度也在 ppt 量级。

时间分辨 飞行时间质谱的分辨时间由所用激光器的重复率来决定。现在 100 Hz 的商品化激光器已经成熟, 所以激光质谱法的分辨时间可达 10 ms, 这对于污染检测已经足够了。

3 激光质谱法在燃烧过程排放物分析中的应用

3.1 对汽车尾气的在线分析

机动车尾气是城市大气的主要污染源之一。用激光质谱法测量的汽车尾气的质谱图^[6]如图 3 所示。测量时的激光波长为 Nd:YAG 激光器的四倍频输出 266 nm, 从图中可以看出, 尾气中主要有两类物质: (1) CO、N₂、O₂、CO₂ 等小分子, 其中质量数同为 28 amu 的质谱峰由 CO 及 N₂ 产生, 可以用不同波长的激光进行激发将 CO 和 N₂ 分开; (2) 有机芳香类化合物, 如: 苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、萘、四甲苯、甲萘和二甲萘等。通过理论和实验分析, 这些质谱的信号是经过 (1+1)REMPI 产生的。从上述实验结果可以看出, 机动车尾气中均含有苯及其衍生物等芳香类致癌物质, 不同车型 (即不同发动机类型) 产生的尾气中有害的有机物仅仅在数量上不相同。

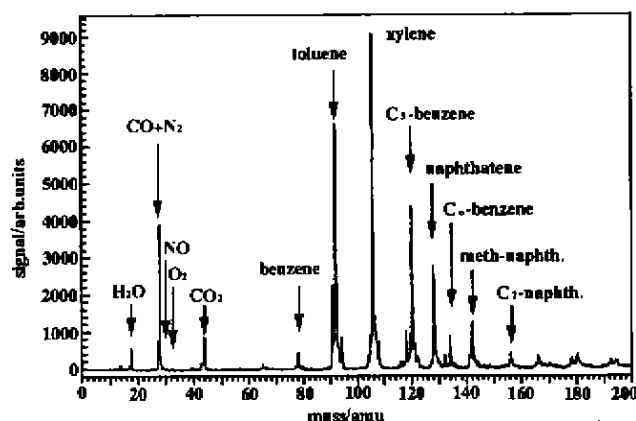


Fig.3 Some components of vehicles exhaust gas measured by REMPI at 266 nm

采用可移动的激光质谱仪, 可以测量机动车尾气中各成分的实时动态变化^[6,7,13]。图 4 为在线测量的发动机尾气中的苯、甲苯和二甲苯的浓度随时间的变化曲线。图中还显示了发动机参数 (速度和负载等) 的时间变化。实验时激光器的重复率为 50 Hz, 即时间分辨率为 20 ms。在速度改变时三种分子浓度也发生了变化。在发动机速度较小时, 苯的浓度很大, 原因是燃料的不完全燃烧。在加速时, 苯的浓度降低, 此时燃烧较为安全。

3.2 垃圾焚烧炉排放气体污染物的在线分析

随着时代的发展, 城市生活垃圾的处理也是难题之一。早期采用填埋的方式来处理这些固体垃圾, 但城市用地短缺及二次污染等因素限制了这一方法的进一步使用。现在开发的垃圾焚烧技术是一种比较先进

的垃圾处理技术。但由于生活垃圾组成复杂，因此焚烧炉中的燃烧产物也极其复杂，其排放的污染物主要有两类，一类是 SO_x 、 NO_x 、 CO 、 HCl 以及重金属离子等小分子；另一类是有机污染物（多环芳香类化合物及氯代芳香类化合物等），由于燃烧过程中的条件（温度、压力等）不同而产生的污染排放物也不同。其中重金属离子和氯代芳香类化合物是最具危害的部分。在垃圾焚烧过程中产生的二恶英，尽管其含量极其微小，但由于其剧毒性而倍受关注。因此，对垃圾焚烧炉的排放气体进行在线检测，对于改善燃烧条件，减少有毒有害污染物的排放，有着非常重要的意义。激光质谱法就是一种很有效的在线检测方法。

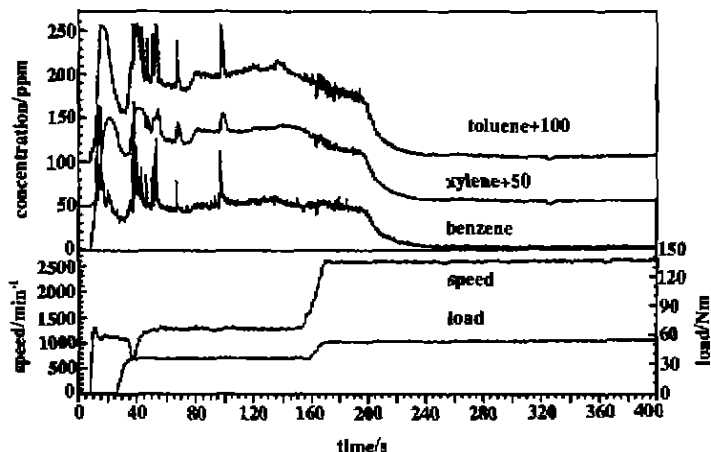


Fig.4 Results of REMPI on-line emission measurements of internal-combustion engine exhaust gas

使用可移动式激光质谱仪在实验垃圾焚烧厂可以详细测量燃烧过程所排放的废气及其随时间的演变过程^[2,14,15]。实验装置如图 5 所示。图中二个取样部位已经标出。使用 KrF 准分子激光 (248 nm) 作为激发光源，所得到的多环芳香类碳水化合物的质谱图如图 6 所示。实验中准分子激光器 (248 nm) 的重复率为 50 Hz，所得信号为 25 次平均，因此分辨时间为 0.5 s。质谱峰的标定见表 1。采用 248 nm 激光，主要是芳香类分子被电离，这与采用 Nd:YAG 激光器的四倍频输出 266 nm 所获得的结果相类似。质谱图显示主要有苯、甲苯、PAH、甲基取代的 PAH、以及某些氧化物（如苯酚）。由于光谱结构的原因，在上述波长没有氯代芳香类化合物出现。此外，在质谱图上还有高浓度的小分子离子（如 N_2 、 CO , amu=28），这些离子的出现并不是由于共振多光子电离所形成的，而是由于激光诱导的电子电离所形成的。图 7 是该实验垃圾焚烧厂的动态燃烧过程在线监测结

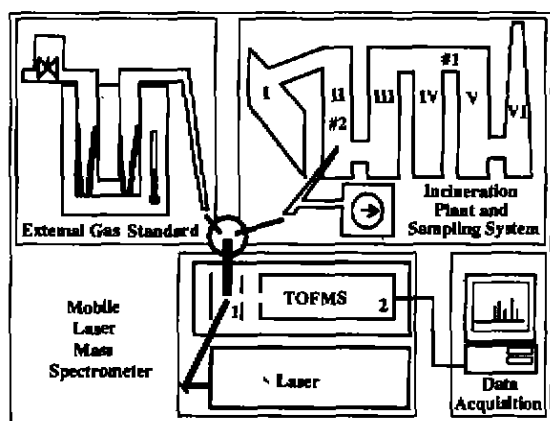


Fig.5 Scheme of the laser mass spectrometer with data acquisition (lower part), the calibration gas standard (upper left), and the pilot incineration plant with sampling system (upper right)

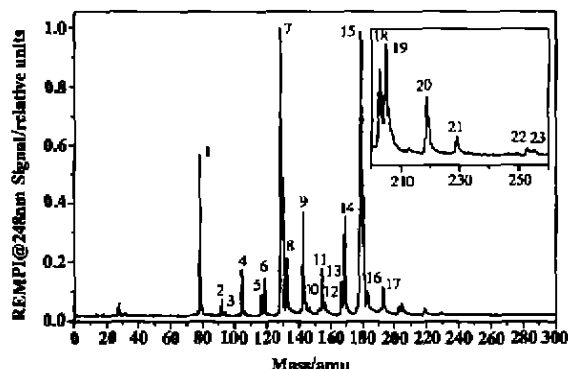


Fig.6 REMPI at 248 nm TOFMS mass spectrum obtained at the second sampling point

果。这个结果是在 266 nm 波长完成的, 信号已经取对数。这个三维图像表明了质谱信号与质量及时间的关系。从图中可以看出, 各种芳香类化合物在燃烧的不同过程中产率也不同。通过对燃烧过程的在线监测, 可以观测燃烧排放物的变化及其产生的条件, 从而实现燃烧过程的控制与改善, 以减少污染物的排放水平。

表 1 248 nm REMPI 质谱峰的标定

No.	amu	substance;	No.	amu	substance
1	78	苯 (C ₆ H ₆)	2	92	甲苯 (C ₆ H ₅ -CH ₃)
3	94	苯酚 (C ₆ H ₅ -OH)	4	104	苯乙烯 (C ₈ H ₈)
5	116	萘 (C ₉ H ₈)	6	118	甲基苯乙烯; 茚满 (C ₉ H ₁₀)
7	128	萘	8	132	二甲基苯乙烯 (C ₁₀ H ₁₂)
9	142	甲基萘	10	152	萘烯 (C ₁₂ H ₈)
11	154	联苯; 萘 (C ₁₂ H ₁₀)	12	156	二甲基萘
13	166	茚 (C ₁₃ H ₁₀)	14	168	甲基联苯 (C ₁₃ H ₁₂), 二苯并呋喃 (C ₁₂ H ₈ O)
15	178	菲; 萘 (C ₁₄ H ₁₀)	17	192	甲基菲; 甲基萘 (C ₁₅ H ₁₂)
16	182	二甲基联苯 (C ₁₄ H ₁₄)	19	204	苯基萘; (C ₁₆ H ₁₂)
18	202	苊; 茈萘 (C ₁₆ H ₁₀)	21	228	苯并菲; 三苯萘 (C ₁₈ H ₁₂)
20	218	苯甲萘 (C ₁₇ H ₁₄)	23	254	联萘 (C ₂₀ H ₁₄)
22	252	苯并苊; 二苯萘 (C ₂₀ H ₁₂)			

对二恶英的测量

二恶英是多氯二苯并二恶英 (PCDD) 和多氯二苯并呋喃 (PCDF) 的总称 (图 8)。在 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 八个氢位置上至少有一个被氯取代, 总共有 210 种化合物。PCDD/PCDF 中的一些异构体具有致畸变、致突变和潜在致癌作用。如果 4 个平面环位 (2, 3, 7, 8) 全被取代, 其毒性最强烈。二恶英通过食物被动物吸收后, 在脂肪内积聚, 不能分解, 也不能排泄, 因而在体内越聚越多, 从而形成危害。二恶英不是天然存在的, 垃圾焚烧炉是释放二恶英的主要来源, 因为炉内的温度、含氯的化合物及起催化作用的活泼金属都有利于二恶英的合成。普通的家庭生活垃圾用垃圾桶进行焚烧也会产生二恶英^[16]。一般认为, 二恶英最可能是在温度为 250~350°C 之间在烟囱飞尘颗粒的表面形成^[17,18]。

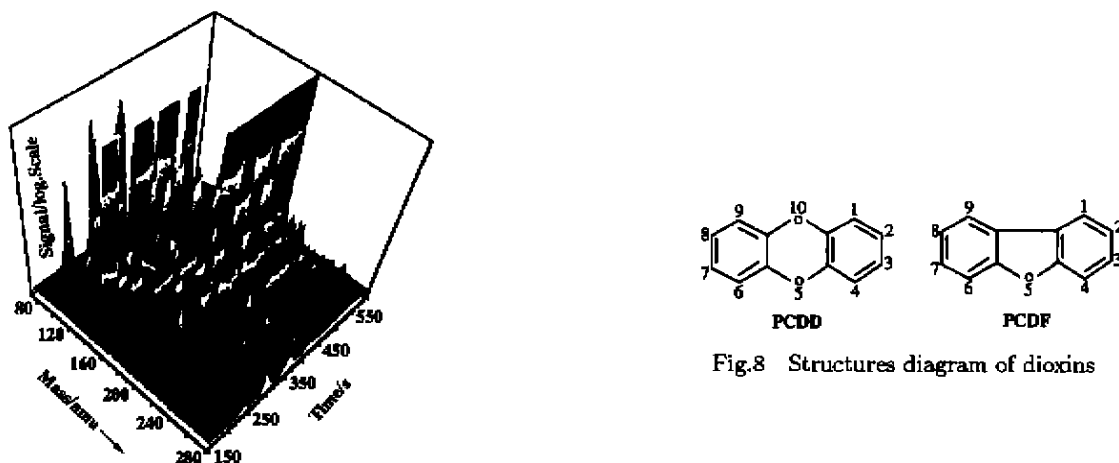


Fig.8 Structures diagram of dioxins

Fig.7 REMPI on-line monitoring of dynamic processes
in the pilot incineration plant

文献 [19] 最先在实验室中用激光质谱法对二恶英进行了测量。测量的四种样品为: 二苯并二恶英、二苯并呋喃以及 2,3- 和 2,8- 二氯二苯并二恶英 (DCDD), 其结果如图 9, 10 所示。从图中可以看出, 二恶英的各种构

型都有自己独特的光谱结构,且带宽很窄(约 1.5 cm^{-1}),实验中并没有观察到碎片,说明二恶英分子结构相当稳定. 2,3-DCDD 有两个相距 512 cm^{-1} 的带系(313.4 nm 和 308.4 nm),而 2,8-DCDD 在该波长范围内仅有一个带系(305.6 nm),由此可见采用 REMPI 方法可以分辨样品的同分异构体. 垃圾焚烧炉中产生的二恶英可用移动式激光质谱仪在线测量^[2,14,20]. 图 11 是在 266 nm 激光作用下几种 PAH 的动态浓度-时间曲线,其中第二个即为质量 168 的二苯并呋喃的动态演变图,测量信号为 10 次,平均分辨时间为 200 ms,用标准气体进行定标,不象其他的 PAH,二苯并呋喃的信号出现的时间很短,这说明仅在合适的条件下才能产生这种化合物.

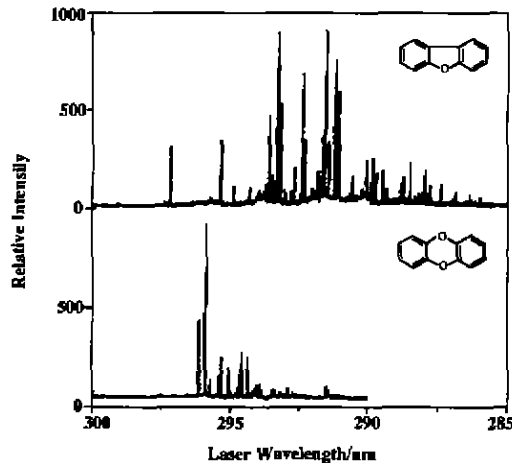


Fig.9 REMPI spectra of dibenzofuran (upper trace) and dibenzodioxin (lower trace) in a supersonic molecular beam

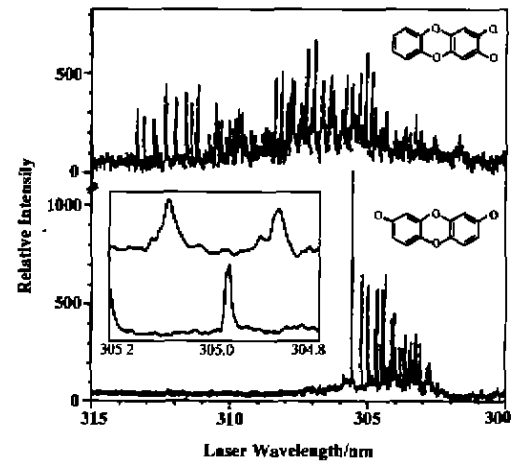


Fig.10 REMPI spectra of 2,3-dichlorodibenzodioxin (upper trace) and 2,8-dichlorodibenzodioxin (lower trace) in a supersonic molecular beam

4 结束语

激光质谱法是 90 年代中后期才出现的一种环境污染探测方法. 激光质谱法的突出特点是高选择性、能多组分同时测量、高灵敏度且可以实现时间分辨. 这种方法用于环境污染探测的前提是需要预先了解污染气体的光谱结构. 在样品选择时需采用不同波长的激光对不同样品进行激发和探测. 随着激光技术的发展,波长可调谐的激光器已能满足这方面的应用. 激光质谱法将在环境监测方面发挥重大作用. 现在国内这方面的工作才刚刚起步. 中国科学院安徽光机所激光光谱学开放实验室已经在实验室内开展了一些研究工作^[21~23]. 现在我们又研制了一台可移动的激光质谱仪,以开展在线污染检测. 可以预期,激光质谱法和其他污染检测方法一起,将为我国的环境保护,为国家的可持续发展发挥重要作用.

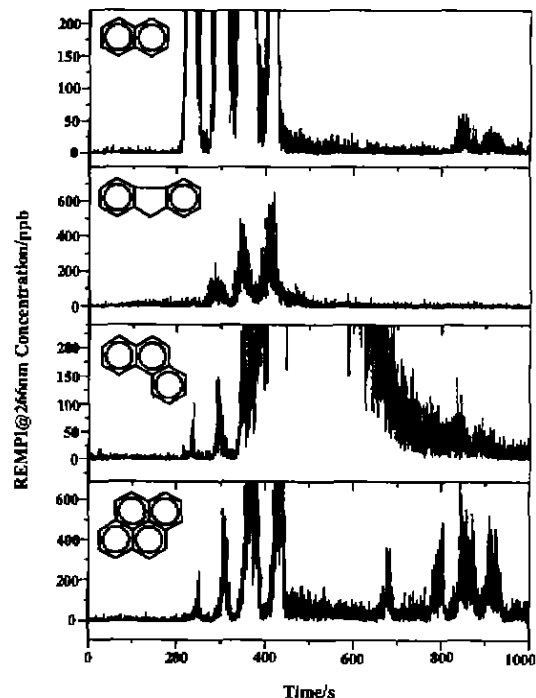


Fig.11 REMPI at 266 nm concentration-time profiles of some PAHs during dynamic process

参 考 文 献

- 1 Castaldi M, Senkan S M. Real time, ultrasensitive monitoring of air toxics by laser photoionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1998, 48: 77~81
- 2 Heger H, Zimmermann R, Dorfner R *et al.* On-line emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer [J]. *Analytic Chemistry*, 1999, 71: 46~57
- 3 王文兴. 全球机动车污染控制 [J]. *环境科学研究*, 1999, 12(2): 56~59
- 4 Calvert J G, Heywood J B, Sawyer R F *et al.* Achieving acceptable air quality: some reflections on controlling vehicle emissions [J]. *Science*, 1993, 261: 37~45
- 5 Walsh P M. Traffic induced air pollution-emission: impact and air quality [J]. *Graz, Austria*, 1996
- 6 Boesl U, Nagel H, Weickhardt C *et al.* Multicomponent on-line gas analysis using laser mass spectrometry: scientific principle and application to vehicle emission [J]. *The Encyclopedia of Environment Analysis and Remediation*, preprint, 1997
- 7 Weickhardt C, Boesl U, Schlag E W. Laser mass spectrometry for time-resolved multicomponent analysis of exhaust gas [J]. *Analytic Chemistry*, 1994, 66: 1062~1069
- 8 Letokhov V S. *Laser Photoionization Spectroscopy* [M]. Orlando, FL: Academic Press, 1987.
- 9 Bernstein R B. Systematics of multiphoton ionization-fragmentation of polyatomic molecules [J]. *J Phys. Chem.*, 1982, 86: 1178~1184
- 10 Johnson P M. Molecular multiphoton ionization spectroscopy [J]. *Appl. Opt.*, 1980, 19: 3920~3925
- 11 Boesl U. Multiphoton excitation and mass-selective ion detection for neutral and ion spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95: 2949~2962
- 12 Boesl U, Weinkauff R, Weickhardt C *et al.* Laser ion sources for time-of-flight mass spectrometry [J]. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process*, 1994, 131: 87~124
- 13 Senkan S M. High-throughput screening of solid-state catalyst libraries [J]. *Nature*, 1999, 394: 350~353
- 14 Zimmermann R, Lenoir D, Kettrup A *et al.* On-line emission control of combustion processes by laser-induced resonance-enhanced multi-photon ionization/mass spectrometry [C]. *26th Symposium, (International) on Combustion*, the Combustion Institute, Pittsburgh, 1996, 2859~2868
- 15 Zimmermann R, Heger H J, Kettrup A *et al.* A mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometry device for on-line analysis of aromatic pollutants in waste incinerator flue gases: first results [J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 1997, 11: 1095~1102
- 16 Lemieux P M, Lutes C C, Abbott J A *et al.* Emissions of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from the open burning of household waste in barrels [J]. *Environ. Sci. Technol.*, January 4, 2000(Web Release Date)
- 17 Karasek F W, Dicson L C. Model studies of polychlorinated dibenzo-p-dioxin formation during municipal refuse incineration [J]. *Science*, 1987, 237: 754~756
- 18 Dicson L C, Lenoir D, Hutzinger O. Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins under simulated municipal waste incinerator postcombustion conditions [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1992, 26: 1822~1828
- 19 Weickhardt C, Zimmermann R, Boesl U *et al.* Laser mass spectrometry of dibenzodioxin, dibenzofuran and two isomers of dichlorodibenzodioxins: selective ionization [J]. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 1993, 7: 183~185

- 20 Zimmermann R, Rohwer E R, Heger H J *et al.* Resonance ionization laser mass spectrometry: new possibilities for on-line analysis of waste incinerator emissions [C]. *8th International Symposium on Resonance Ionization Spectrometry RIS-96; AIP Conference Proceedings 388*, Woodberry, NY:AIP Press,1996, 123~126
- 21 李子尧, 夏柱红, 魏 杰等. 激光质谱法探测痕量污染气体的定标研究 [J]. 中国环境科学, 2000, 5
- 22 章连菊, 魏 杰, 郑海洋等. 激光质谱法对机动车尾气中污染物的高选择性多组分测量 [J]. 科学通报, 待发表
- 23 章连菊, 魏 杰, 张柏林等. 探测大气污染源的新方法 — 激光质谱法 [J]. 原子与分子物理学报, 2000, 17: 211~217

Laser Mass Spectrometry: Principles and Applications in Environmental Monitoring

Li Ziyao, Wei Jie, Zhang Bing

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Science, Hefei 230031)

Abstract A new method for trace gases analysis—laser mass spectrometry is introduced in this paper. The principles and characteristics of the method are described in detail, i.e., the coupling of resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI) with flight-of-time mass spectroscopy. Emphases are on two applications: detection and analysis of exhaust gases from vehicle engines and flue gases from waste incinerators. Laser mass spectrometry is an effective method for environmental inspection, especially as an alternative method for toxic dioxin (PCDD/PCDF) analysis and detection.

Key words laser mass spectrometry; REMPI; time-of-flight mass spectroscopy; environmental monitoring

李子尧 男, 副研究员. 1989年在中国科学院安徽光学精密机械研究所获硕士学位, 主要研究方向为激光技术和激光光谱. 已发表研究论文 20 多篇.