

可移动激光质谱仪的研制与应用

顾学军* 方黎 郑海洋 孔祥和 周留柱 朱元
张玉莹 胡睿 马靖 张为俊

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

摘要 激光质谱法是一种新的环境测污方法, 具有高灵敏度、高选择性、多组分同时测量和快速实时的特点。本研究介绍了新近研制的可移动激光质谱仪的系统结构、各部分功能、原理以及主要技术指标。该仪器能在大气压下采样, 并在设计过程中解决了记忆效应, 使用输出波长 248 nm 的 KrF 准分子激光器, 可以对芳香烃进行多组分同时检测。该仪器对机动车尾气中苯系物含量的实时在线测量结果表明, 尾气中含有苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、萘、甲基萘等多种芳香烃污染物, 检测的灵敏度达 0.1 mg/m^3 , 时间响应可达 0.1 s。

关键词 激光质谱法, 机动车尾气, 可移动激光质谱仪, 共振增强多光子电离

1 引言

城市中机动车大量增加, 机动车尾气的大量排放, 已成为城市中空气质量下降的主要原因。芳香族化合物是机动车尾气的重要污染成分, 它不仅含有单环的苯系物, 还有 30 多种多环芳烃成分。苯系物是导致白血病的元凶, 一些多环芳烃如苯并芘等已经被确认有强致癌效应。目前, 几乎所有芳香族污染物的检测方法都需要对样品进行预浓缩处理^[1,2], 先让它们附着到具有吸附性的载体上, 然后用适当的溶剂把待分析物萃取出来再用气相色谱/质谱或液相色谱/荧光等方法进行分析。这些方法需要很长的时间以让足够多量的待分析物被吸附, 因而复杂耗时, 样品要经前期预处理, 无法做到快速在线监测。

激光质谱法是共振增强多光子电离技术 (REMPI) 和飞行时间质谱技术 (TOF-MS) 的完美结合^[3,4], 具有选择性好、灵敏度高、时间响应快、多组分同时测量等优点。目前, 已有德国、美国和瑞士等国的多个研究小组利用激光质谱法对燃烧废气中污染成分进行多组分、实时在线测量^[5,6]。

本实验采用自行研制的可移动激光质谱仪对机动车尾气中苯系污染物作了实时动态检测。

2 仪器结构和原理

为了满足户外实地测量的需要, 要求整机稳定、坚固、结构紧凑。对激光器的要求是输出能量波动小、重复频率高和输出波长处芳香类分子具有大的电离效率。仪器装置主要由飞行时间质谱仪、快速采样接口、准分子激光器、信号探测和数据处理等部分。其结构示意图见图 1。

2.1 飞行时间质谱仪

飞行时间质谱仪由电离室、飞行管、探测器及真空系统等组成, 安装在体积为 $1.5 \text{ m} \times 0.7 \text{ m} \times 1.3 \text{ m}$ 的可移动机架上。电离室内有离子透镜、离子聚焦和偏转组件。离子透镜由 3 块相互平行的极板组成, 分别为排斥极、加速极和接地极。通常排斥极加 1500 V 直流正电压, 加速极加 1300V 直流正电压。进样管道出气口位于排斥、加速极板中央。离子聚

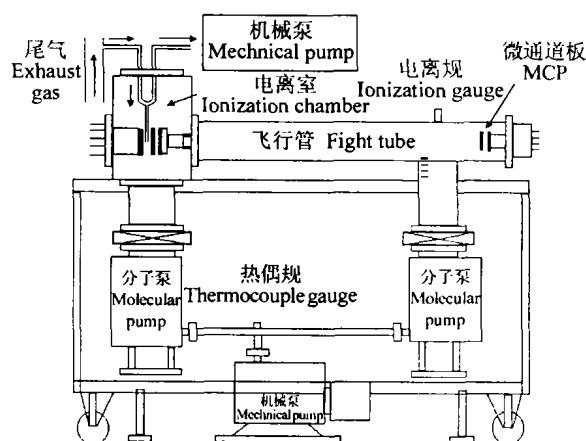


图 1 可移动激光质谱仪结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of mobile laser mass spectrometer

焦系统由3个等径同轴圆筒组成,中间圆筒接负高压,两边圆筒接地,可以对离子进行聚焦,提高灵敏度。离子偏转系统,由两对互相垂直的平行极板组成,以校正离子飞行方向。飞行管长1.2 m,为离子自由飞行区,其末端装有离子接收系统——微通道板(MCP)。电离室、飞行管分别用1台FB500涡轮分子泵和1台FB110涡轮分子泵抽真空,2台分子泵共用1台2XZ-8直联式真空泵作为前级泵。电离室和飞行管的极限真空为 8×10^{-5} Pa,实验时的真空控制在 1.0×10^{-3} Pa。

2.2 快速采样接口

实时在线检测采用大气压下的采样方式,需要解决两个问题:(1)采样管道内壁的吸附作用带来的记忆效应;(2)尾气(1个大气压)与质谱仪($< 10^{-5}$ Pa)之间巨大的压力差。该进样系统采用开放式U型管道结构,用1台4 L/s直联机械真空泵抽取管道内的气体,使气体在管道内快速流动,避免堵塞和混合。采样管道为 $\phi 6$ mm的不锈钢管,口部用 $\phi 0.2$ mm,3 mm厚的小孔限制进样量。用1根短的金属针管把少量气流溢出到质谱仪的离子源区。针管长40 mm,内径0.2 mm,外径1.2 mm。整个进样管道的外壁缠有加热带,用于对管道进行加热,以进一步减少管道内壁的记忆效应。由铂合金Pt 100温度传感器控制加热温度,保持在240℃左右。

2.3 激光器和数据采集部分

本系统使用输出波长为248 nm的KrF准分子激光器(加拿大MPB技术公司)。该激光器具有体积小(200 mm \times 240 mm \times 300 mm)、输出能量稳定(脉冲-脉冲 $< \pm 2\%$)、结构坚固、操作方便、单电源供电及空气冷却等优点,适合于户外工作。数据采集由MCP、前置放大器、瞬态记录仪和计算机完成。

2.4 激光质谱法的原理

激光质谱法是两种不同分析方法的结合,即紫外(UV)光谱和TOF-MS。两者之间联系的环节是REMPI。该方法具有光谱和质谱的两维选择性。

2.4.1 UV-光谱 分子UV吸收带的波长范围主要取决于所涉及的电子跃迁种类。对不同的分子种类,这些吸收带分布于从190~450 nm的一个很宽的波长范围。即使是低分辨的气相UV-光谱也可以对不同分子进行有选择的激发。对于象汽车尾气这种复杂的多组分的气体样品,可以调谐激光的输出波长,对不同的分子进行选择性的激发。对于那些吸收带很宽,并且相互重叠的气体分子,可以用单一波长的激光对其同时进行激发。本实验就是利用芳香类物质在248 nm附近有强吸收的特性,实现了对汽车尾气中苯系物的多组分同时探测。

2.4.2 REMPI过程 REMPI是激光质谱法中联系紫外光谱和质谱的中间环节。REMPI的特征过程是分子先吸收 m 个光子到中间激发态,激发态的分子再吸收 n 个光子电离。这样,第1步吸收中的选择性的UV激发转化为有选择的共振电离过程。实验采用(1+1)REMPI的电离过程,这是最有效的多光子电离过程,是一种“软电离”技术。这一过程中双光子能量大于分子电离能的部分不会使离子碎裂。使得质谱图清晰、易识别。

2.4.3 TOF-MS质谱 TOF-MS是进行质量分析最快速的方法。其原理是:在相同时间和同一位置处,由激光电离产生的各种离子在相同的电场加速下获得相同的动能,然后进入自由飞行区,由于不同质量数的离子所具有的速度不同,因而飞行相同的距离后到达探测器所需要的飞行时间也不同,从而就可以利用这一时间差异来区分不同质量数的各种离子。

3 分析实例

3.1 被测污染物种类

图2是移动式激光质谱仪对新大洲50(XDZ50)型摩托车尾气中苯系物在线测量的结果。激光波长为248 nm,测量时的激光脉冲能量为1 mJ,信号进行了50次平均。从图中可以看出,在尾气中同时探测到了苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、萘、甲基萘等多种芳香类污染成分。

3.2 时间分辨能力

在快速采样系统前接1个三通阀,通过阀门的切换,可以对1%的苯/氩混合气和空气进行对比分析。激光重复频率为50 Hz,信号5次平均,每间隔0.1 s采集1个数据。图3为采样时间和样品浓度的

关系图。实验结果表明,本仪器已经达到0.1 s 以上的时间分辨率,无记忆效应。

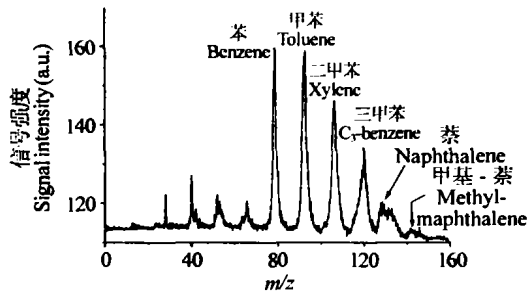


图2 摩托车尾气中测量到的污染物种类

Fig.2 Some components of motorcycle exhaust gas measured by the instrument

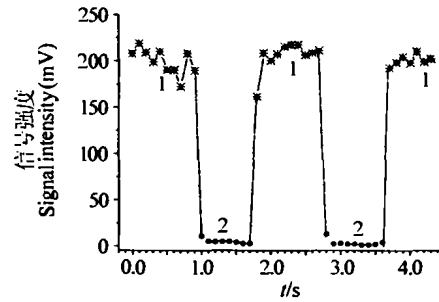


图3 激光质谱仪的时间分辨能力

Fig.3 Time resolution of the instrument
1. 苯(benzene)1%; 2. 空气(air)。

3.3 定标

对多光子电离过程而言,其离子信号强度 S 与物质的分子数密度(或浓度) n 成正比,此外还与激光强度 I 的某一函数关系成正比,即:

$$S = C \cdot n \cdot f(I) \quad (1)$$

式中 C 为比例系数, $f(I)$ 表示 I 的某一函数。根据某种物质在确定浓度下其离子信号强度随光强的变化关系曲线,只要测出尾气中该相应物质的离子信号强度和当时的激光强度 I ,即可计算出尾气中该污染物的浓度大小。一般来说,这种方法的误差不超过10%。

定标的具体过程如下:先在标准配气台上8 L 的玻璃容器内配置一定浓度的苯/氩混合气,然后依次减少容器内苯的浓度。每改变一次浓度采集一次信号。图4(a)是实验测得的苯的信号强度与浓度的关系,线性度很好。说明这种定标方法是准确的。图中样品的最小浓度是 0.702 mg/m^3 。图4(b)是 0.702 mg/m^3 苯样品的激光质谱图。由图可见,当信噪比为1时,系统的灵敏度可达 0.1 mg/m^3 。

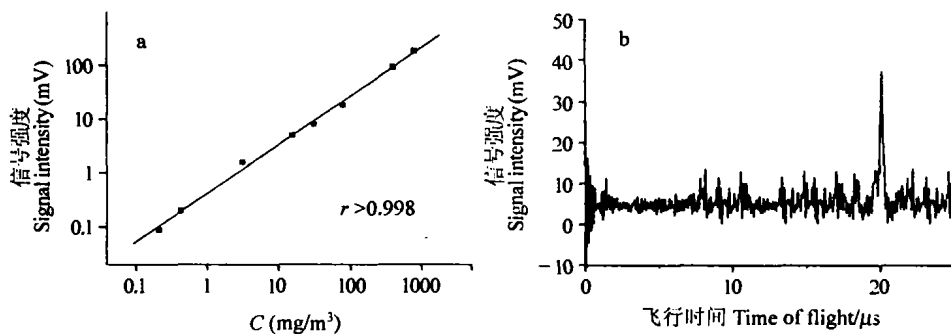


图4 苯的浓度和信号强度的关系(a)和苯/氩混合气的激光质谱图(b)

Fig.4 The relationship between concentration and signal intensity (a) and mass spectrum of benzene/argon (b)

3.4 实时在线测量

采用该激光质谱仪对XDZ50 摩托车尾气进行了现场在线测量,燃烧汽油为90#无铅汽油,结果见图5。图中给出了摩托车在170 s 的时间内经过启动-怠速-加速-减速-怠速的两个过程测到的尾气中苯、甲苯、二甲苯的变化结果。在怠速状态(10 s、100 s、170 s),苯的含量出现3个峰值,浓度为 $0.319 \sim 0.638 \text{ g/m}^3$;在高速状态(40 ~ 80 s 和 120 ~ 150 s),苯的含量明显减小,约为 0.16 g/m^3 。甲苯和二甲苯的浓度变化具有相似的特点,只是其峰值位置相对苯依次后移。摩托车处于怠速状态时所排放的苯系物含量较高速状态所排放的量,这是因为怠速状态时温度较低,燃料燃烧不充分。

由实验可以看出,激光质谱法为实时在线监测机动车尾气提供了一个便利的工具,用它可以在很短的时间内完成对机动车废气污染排放的实时动态监测,这是传统的测污方法如气相色谱法等所无法比拟的。该仪器在快速进样系统设计过程中解决了记忆效应和样品与质谱仪压力差大的关键技术问题,

在污染物的多组分、实时动态检测方面有重要的技术创新。另外,激光质谱法还可在垃圾焚烧厂废气检测、化学事故的现场快速分析、工业锅炉燃烧排放物的动态检测等方面得到应用和发展。

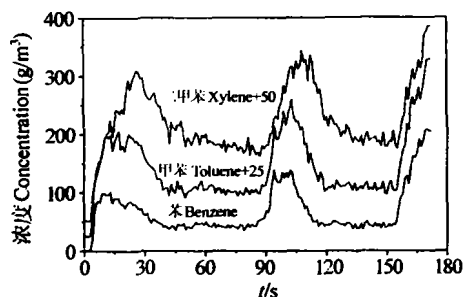


图 5 摩托车尾气的在线测量结果

Fig. 5 Result of on-line emission measurements of motorcycle exhaust gas by the instrument

References

- 1 Bjorseth A. *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. New York: Marcel Dekker Inc, 1983: 1 ~ 5
- 2 Otsen R, Leach J M, Chung L T K. *Anal. Chem.*, 1987, 59: 1701 ~ 1705
- 3 Boeal U, Neusser H J, Schlag E W Z. *Naturforsch*, 1978, 33A: 1546 ~ 1548
- 4 Boeal U. *J. Phys. Chem.*, 1991, 95(8): 2949 ~ 2962
- 5 Boeal U. *J. Mass Spectrom.*, 2000, 35(3): 289 ~ 304
- 6 Franzen J, Frey R, Nagel H. *J. Molecular Structure*, 1995, 347: 143 ~ 151

Development and Applications of Mobile Laser Mass Spectrometer

Gu Xuejun*, Fang Li, Zheng Haiyang, Kong Xianghe, Zhou Liuzhu,
Zhu Yuan, Zhang Yuying, Hu Rui, Ma Jing, Zhang Weijun

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Laser mass spectrometry is a new method for detection of environmental pollution. In this paper, the principle and features of our newly constructed instrument, called mobile mass spectrometer were described in detail. The features of it is to achieve high sensitivity (0.1 mg/m^3), high selectivity, multicomponent detection, high speed (0.1 s) and real time. This paper presents the systematic structure, function of every parts and key specification of this instrument in detail. We also report some solved key technological problems in the process of development and design such as memory effects and the great pressure difference between flue gas and vacuum chamber. At last, we give some real-time on-line monitoring results obtained from a motorcycle exhaust gas by the instrument. A KrF excimer laser (248 nm, 2.5 ns) was used in all experiments, and some aromatic carbons pollutant such as benzene, toluene, xylene, C_3 -benzene, naphthalene, and methyl-naphthalene were detected.

Keywords Laser mass spectrometry, exhaust gas of vehicle, mobile laser mass spectrometer, resonance enhanced multiphoton ionization

(Received 29 December 2003; accepted 26 June 2004)