

文章编号: 1000-0364(2001)03-0273-05

可移动激光质谱仪及在机动车尾气监测中的应用*

孔祥和^{1,2}, 郑海洋¹, 魏杰¹, 李子尧¹, 章莲蒂¹, 夏柱红¹
顾学军¹, 朱荣淑¹, 方黎¹, 张冰¹

(1. 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; 2. 曲阜师范大学物理系, 曲阜 273165)

摘要: 激光质谱法是探测环境污染的新方法, 它具有高灵敏度、高选择性、多组分和快速实时的特点。文中介绍了可移动激光质谱仪的系统结构、各部分功能以及主要技术指标, 报道了该仪器研制设计过程中的某些关键技术问题, 并给出了该仪器在机动车尾气监测中的一些实时在线探测结果。

关键词: 激光质谱法; 可移动激光质谱仪; 飞行时间质谱; 机动车尾气

中图分类号: O432.1⁺2, TN249 **文献标识码:** A

1 引言

机动车尾气是城市污染的主要来源, 有效地监测、控制和改善机动车尾气的排放, 是城市环境治理必须解决的问题, 尤其对机动车尾气进行实时、定量和快速监测更是亟待解决的新课题。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, 而且含有三十多种多环芳烃有机物, 苯系物是导致白血病的元凶, 一些多环芳烃有机物已经被确认有强致癌效应, 如苯并芘等^[1]。对机动车尾气中芳香族有机物的实时在线监测具有重要意义。德国 Boesl 等利用共振增强多光子电离 (REMPI) 加飞行时间质谱 (TOF-MS) 技术最先探测出机动车尾气中的有毒物质^[2], 并将该方法称作激光质谱法 (Laser mass spectrometry)。该方法具有选择性好 (光谱与质谱双重选择)、灵敏度高 (< 1 ppm)、时间响应快 (0.1 s)、多组分测量和对环境气体不敏感的特点。因此, 激光质谱法是机动车尾气实时在线监测的理想方法。最近, 我们利用激光质谱技术对机动车尾气中的污染物进行了一系列实验研究^[3-7]。在此基础上, 研制了一套可移动的激光质谱仪 (Mobile laser mass spectrometer), 解决了定量测量和快速测量的方法问题, 实现了机动车尾气多环芳

香类有机污染气体的实时在线检测, 得到了一些有意义的检测数据。

2 可移动激光质谱仪系统结构

本仪器主要用于对机动车尾气中芳香类有机污染物实现多组分、高灵敏度、快速、现场在线测量。为适应运输和在工业环境下使用, 要求仪器稳固, 尽可能的体积小, 可以车载到被探测污染源现场进行测量, 研制设计中主要考虑了如下几个问题: 可移动性; 小型化; 工作稳定; 激光波长合适; 实现计算机快速数据处理。

仪器装置主要由飞行时间质谱仪、激光器、信号探测与数据采集处理等部分组成, 其原理框图如图 1 所示。经进样管道溢流到电离室离子源区的待测样品, 在激光作用下, 实现 (1+1) “软电离”, 电离离子在电场作用下, 经飞行管到达离子探测器。探测器将信号放大并送瞬态记录仪进行数据处理。样品浓度越高, 电离离子越多, 到达探测器的离子越多, 信号越强。每个激光脉冲均可给出一个质谱图。

2.1 飞行时间质谱仪

飞行时间质谱仪由快速采样和进样装置、电离

* 收稿日期: 2000-05-09

作者简介: 孔祥和 (1960 -), 男, 曲阜师范大学物理系副教授, 中国科学院安徽光机所在读博士生, 现主要从事激光光谱学研究, 发表论文 20 余篇。E-mail: xhkong@aiofm.ac.cn

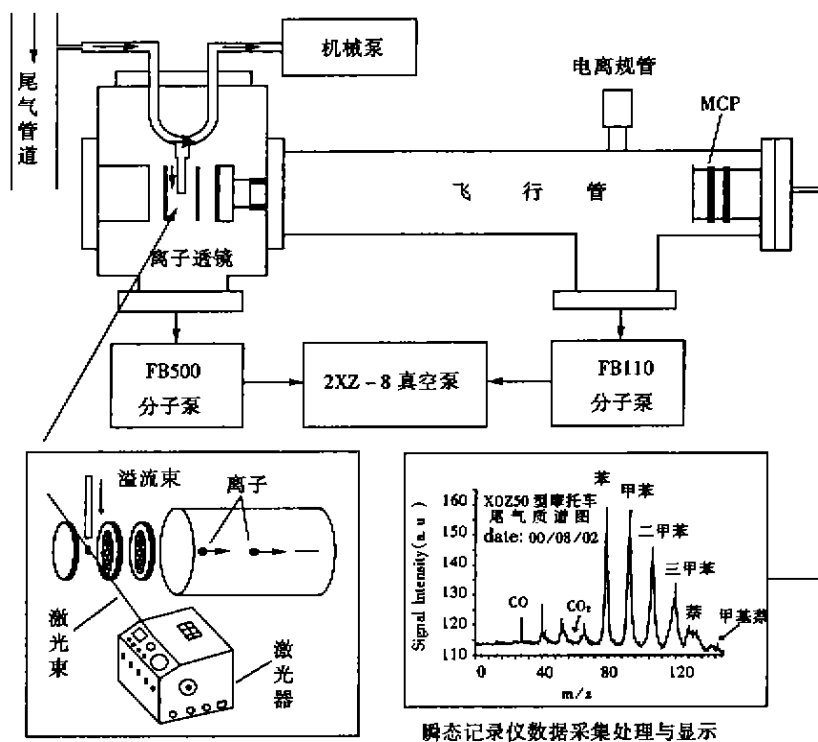


Fig. 1 Sketch of the mobile laser mass spectrometer system

室、飞行管、探测器、涡轮分子泵和机械泵以及电控系统部分等组成,并均安装在体积为 $1.5\text{ m} \times 0.7\text{ m} \times 1.3\text{ m}$ 的可移动机架上。

快速采样和进样装置 采样和进样装置主要解决下面两个问题:一是克服有机物在进样管道壁上沉积带来的记忆效应问题;另一个是尾气(一个大气压)和质谱仪中($<10^{-5}\text{ Pa}$)很大的压力差。其装置结构如图1所示,由真空腔外的进出样管道、真空室内U型管和溢流喷嘴等组成。装置采样头部用一直径为 0.2 mm 的小孔限制进样量,利用一 4 l/s 的直联机械泵让样品气体在管道内快速流动,减少样品气束在管道内的反应。U型结构使气流管道深入质谱仪高真空腔内部,用一内径为 0.2 mm 的金属针管把少量气流溢出到离子源区。整个进样系统可以用加热带加热到 300°C ,减少有机物分子在管道壁上的沉积。本进样装置克服了一般质谱仪器使用的进样装置中不挥发物质和半挥发物质在采样和进样系统上沉积带来的记忆效应,满足了仪器快速测量的需要。

电离室 电离室为方形真空腔,有激光出入口,离子透镜、聚焦、偏转组件及相关电源引线,快速进样束源法兰,且与飞行管和涡轮分子泵相连。离子透镜是由三块相互平行的电极极板组成,分别为排斥极、加速极和地电极,极板直径为 52 mm ,间距

10 mm ,左侧排斥极电压为 1400 VDC ,中间为加速极,电压比排斥极约低 200 V 左右,右侧为地。溢流束位置在排斥、加速极板中间,并与激光作用。

飞行管 飞行管为离子自由飞行的管道,亦称无场漂移隧道,长 1.2 m ,内径 100 mm ,与电离室相连,安装有离子探测器。

探测器 探测器由两块微通道板(Microchannel plate 简称 MCP)及相关电路组成,微通道接收面与离子透镜极板必须平行,才能将样品气体分子与激光作用产生的离子信号接收。探测器引线分别是高压、信号输出和地线,对接线柱有较高要求,相互间绝缘电阻均大于 $50\text{ M}\Omega$ 。

分子泵与机械泵 电离室、飞行管分别用一台 FB500(500 l/s)型涡轮分子泵和一台 FB110(110 l/s)型涡轮分子泵作主泵(中国科学院科学仪器厂产品)。两台分子泵共用一台 2XZ-8 直联式真空泵(成都南光实业股份公司)作为前级。电离室和飞行管的极限真空为 $5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 。

电控系统 整个电控系统集成在一个标准电源柜上,包括两台分子泵驱动电源,一台系统总控电源,探测器、脉冲阀与激光器触发电源,离子排斥、加速、聚焦电源以及一台 DL-9 数显复合真空计。

2.2 激光器

激光器采用加拿大 MPB 技术公司的 PSX-100

型准分子激光器。该激光器采用 DHH/CDRH 标准制造,它具有体积小($0.30\text{ m}\times 0.26\text{ m}\times 0.21\text{ m}$)、操作方便等优点,而且具有单电源供电、空气冷却、 2.5 ns 持续脉冲等特性,尤其适用于可移动的激光质谱仪。激光器使用介质为 KrF,输出波长为 248 nm ,芳香类有害污染物对该波长有较好的吸收作用,因此,波长 248 nm 是理想的检测芳香烃类有害污染物的激光波长。激光器输出的最大脉冲能量为 5 mJ ,实际使用中,输出能量在 2 mJ 左右,完全能满足探测的要求。该激光器重复频率为 $0.1\sim 100\text{ Hz}$ 。激光器还可以输出同步脉冲信号,可作为瞬态记录仪的触发信号,以实现数据信号的同步采集。

2.3 信号探测与数据采集处理

本部分包括微通道板和瞬态记录仪等。

微通道板 微通道板是由许多特殊玻璃制成的单通道电子倍增器平行排列成的信号放大器。这些单通道电子倍增器是一种高电阻率的薄壁玻璃管,其内壁具有很高的二次电子发射系数,此二次电子被加速再轰击管壁并又发射二次电子,如此形成连续的电子倍增,并从通道的另一端口出射。微通道板不仅具有较高的时间分辨率还具有极高的空间分辨能力,不仅可以用来探测一维空间信号,而且可以探测二维信息。我们实验室使用的微通道板是两块级联使用,其增益约为 10^5 。

瞬态记录仪 我们使用的是美国 EG&G 公司的 9846 型瞬态记录仪,并外加一个 905 型前置放大器。该记录仪是一个卡式数据采集处理器。信号可以直接进入采集卡,也可以经放大后再进入采集卡。由微通道板输出的信号经 ADC 模数转换,送入 9846 采集卡的 $4096\text{ k}\times 8$ 数据存储器,再经 PC 计算机软件采集处理,然后送显示。其时间分辨在 $2\text{ ns}\sim 16\text{ ns}$ 之间可调。信号数据存放于 PC 计算机中。为获得更快的数据采集速度,应使用计算速度更快的计算机。我们使用的计算机为 P III 700 MHz 。9846 软件设置的内容主要包括:信号灵敏度(量程),偏置电压,通道(带 905 前置放大器时),记录长度,每点采样时间,扫描平均次数,触发信号,数据采集模式(三种)等。905 放大器有两路输入,一路输出,通过控件控制采集哪一路的数据。

3 可移动激光质谱仪主要性能指标

我们利用可移动激光质谱仪进行了实际测量,根据结果对其主要性能指标分别进行说明。

3.1 被测污染物种类

图 2 是移动式激光质谱仪对新大洲 XDZ50 型摩托车尾气中苯系物的在线分析结果,测量时,激光脉冲能量约 1.0 mJ ,信号进行了 50 次平均。可以看出,在尾气中探测到了苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、萘、四甲苯和甲基萘等芳香类污染成分。实现了多组分同时探测。

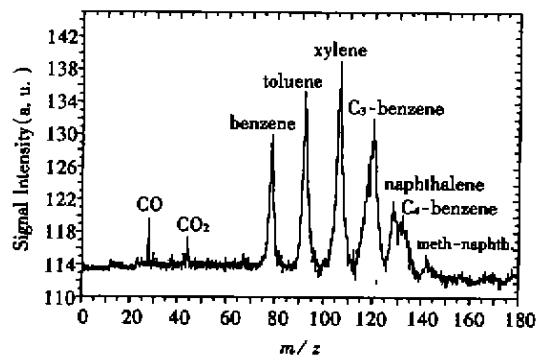


Fig. 2 Some components a motorcycle(XDZ50) exhaust gas measured by the instrument

3.2 时间分辨能力

我们在快速采样系统前接一个阀门(三通阀门),该门可以切换对 1% 的苯/氩混合气和空气进行分析。实验中,激光重复频率为 50 Hz ,信号 5 次平均,每隔 0.1 秒采集一个数据。所得到的信号随时间的变化如图 3 所示。由图 4 可见,在 0.1 秒时间内样品浓度的变化可以分辨,因此,本仪器可以达到 0.1 秒以上的分辨能力。

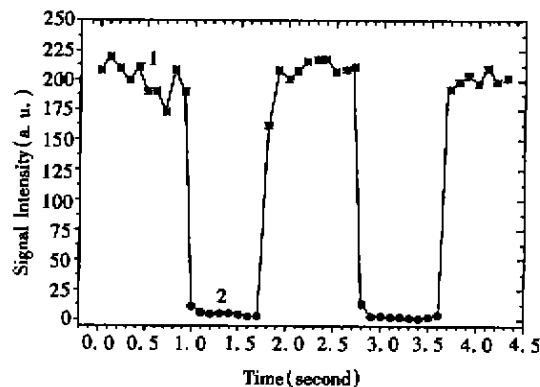


Fig. 3 Time resolution of the instrument: < 0.1 second.
1—sample gas (Benzene 1%); 2—Air

3.3 灵敏度

图 4 是可移动激光质谱仪得到的 0.5 ppm 浓度的苯样品的质谱图,由图可见,当系统信噪比 $S/N=1$ 时,系统可以达到 100 ppb 的灵敏度。相似的实验表明系统对甲苯、二甲苯和三甲苯测量的灵敏度均低于 1 ppm 。

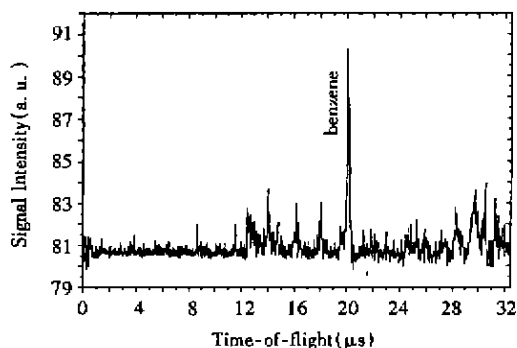


Fig. 4 Time-of-flight mass spectrum of benzene (500ppb) of the instrument

3.4 测量精度

激光能量的漂移、电场电压的变化、进样气压的起伏、背景真空的高低以及定标气体浓度的误差等都是影响仪器测量工的重要因素。利用实时定标方法对一未知浓度的待测苯/氩混合气的浓度每隔1小时测量一次。测量时,标准定标气(苯/氩混合气)浓度为200 ppm,激光脉冲能量约1.0 mJ,信号进行50次平均。由表1可知,激光质谱仪的相对偏差为6.79%,仪器测量误差小于10%。

表1 可移动激光质谱仪的测量精度

测量次数	1	2	3	4	5	6	7	8
待测苯浓度	524.0	561.4	511.0	460.4	570.0	517.8	469.2	459.8

4 移动式激光质谱仪对摩托车的实时在线测量结果

使用该仪器对新大洲50型摩托车的尾气进行了实时的在线测量,燃烧汽油为90#无铅汽油。图5给出了摩托车170秒时间内经过启动-怠速-加速-减速-怠速的两个过程测到的尾气中苯、甲苯和二甲苯的变化结果。在怠速状态(10秒、100秒和170秒),苯的含量出现三个峰值,其含量为100~200 ppm;在高速状态(40秒~80秒和120秒~150秒),苯的含量明显变小,约为50 ppm。甲苯和二甲苯的含量变化具有相似的特点,只是其峰值位置相对苯依次后移,由此可以看出,激光质谱仪可以快速实时的探测出机动车运行在不同状态下其尾气中苯系物的浓度含量及其变化规律。

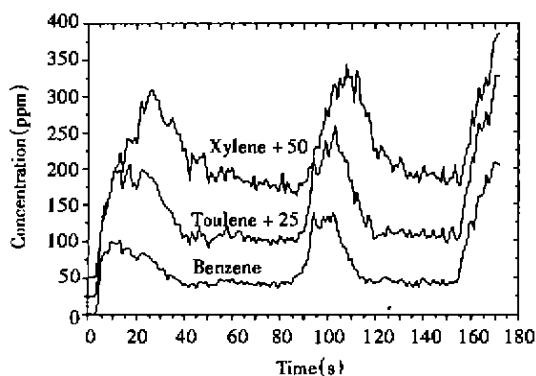


Fig. 5 Result of on-line emission measurements of motorcycle exhaust gas by the instrument

5 结束语

激光质谱法是当前探测环境污染的新方法。目前国际上几个小组均采用此方法对环境污染气体进行研究^[8~12]。我们研制的可移动激光质谱仪符合我国对机动车尾气监测控制的急需。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差大的关键技术问题,在质谱仪小型化并制成可移动仪器等方面有重要技术创新,因此,可移动激光质谱仪将对我国环境监测尤其是对城市垃圾焚烧产生的污染(如产生剧毒的二恶英)的实时在线监测以及对机动车尾气痕量有机污染物(如芳香烃类污染物)的实时在线监测提供新的监测手段,从而改善我国环境质量和人类的生存条件。当然该仪器还需要进一步的发展完善,扩大仪器的应用领域和监测污染物的种类,提高仪器的灵敏度、稳定性和可靠性。

参考文献

- [1] 俞誉福,叶明品,郑志坚. 环境化学导论[M]. 上海:复旦大学出版社,1997:248.
- [2] Weickhardt C, Boesl U, Schlag E W. Laser mass spectrometry for time-resolved multicomponent analysis of exhaust gas[J]. Anal. Chem., 1994, 66(7): 1062~1069.
- [3] 章莲蒂,魏杰等. 探测大气污染的新方法——激光质谱法[J]. 原子与分子物理学报, 2000, 17(4): 211~217.
- [4] 章莲蒂,魏杰等. 激光质谱法对机动车尾气污染物的高

- 选择性多组分测量[J]. 科学通报, 2000, 45(16): 1 785~1 789.
- [5] 李子尧, 夏柱红等. 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, 20(5): 445~448.
- [6] 章莲蒂, 魏杰等. 激光质谱法探测不同状态下机动车尾气中芳香烃物质相对含量的变化[J]. 原子与分子物理学报, 2001, 18(1): 50~53.
- [7] 李子尧, 魏杰, 张冰. 激光质谱法: 原理及其在环境监测中的应用[J]. 量子电子学报, 2001, 18(1): 1~7.
- [8] Heger H, Zimmermann R, Dorfner *et al.* On-line Emission analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons down to pptv concentration levels in the flue gas of an incineration pilot plant with a mobile resonance-enhanced multiphoton ionization time-of-flight mass spectrometer [J]. *Anal. Chem.*, 1999, 71(1): 46~57.
- [9] Boesl U. Laser mass spectrometry for environmental and industrial chemical trace analysis[J]. *J. Mass Spectrom.*, 2000, 35(3): 289~304.
- [10] Castaldi M J, Senkan S M. Real time, ultrasensitive monitoring of air toxics by laser photoionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Journal of the Air & Waste management Association*, 1998, 48: 77~81.
- [11] Loeffle M, Burtscher H, Siegmann H C. Analysis of combustion products using time-of-flight mass spectrometry[J]. *Water, air and soil pollution*, 1993, 68(1~2): 177~184.
- [12] Franzen J, Frey R, Nagel H. Fast monitoring of motor exhaust components by resonant multiphoton ionization and time-of-flight mass spectrometry [J]. *Journal of Molecular structure*, 1995, 347: 143~151.

Mobile mass spectrometer and applications to monitoring of vehicle exhaust gas

KONG Xiang-he^{1,2}, ZHENG Hai-yang¹, WEI Jie¹, LI Zi-yao¹, ZHANG Lian-di¹, XIA Zhu-hong¹
GU Xue-jun¹, ZHU Rong-shu¹, FANG Li¹, ZHANG Bing¹

(1. Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, the Chinese Academy of Science, Hefei 230031;
2. Physics Department, Qufu Normal University, Qufu 273165)

Abstract: Laser mass spectrometry is a new method for detection of environmental pollution. The features of this new method is to achieve high sensitivity, high selectivity, multicomponent, high speed and real time. The present paper gives an introduction to the systematic structure, function of every parts and key specification of the mobile laser spectrometer and reports some key technological problems in the process of development and design this instrument. Detection result obtained from a real-time on-line monitoring of vehicle exhaust gas by the instrument are presented.

Keywords: Laser mass spectrometry; Mobile laser mass spectrometer; Time-of-flight mass spectroscopy; Exhaust gas of vehicle