

文章编号: 1000-0364(2000)02-0211-07

探测大气污染源的新方法——激光质谱法^{*}

章莲蒂, 魏 杰, 张柏林, 夏柱红, 张 冰

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

摘要: 此文介绍了大气污染源检测的新方法 - 激光质谱法的原理、特点和近几年作者所在课题组在研究大气污染分子方面的成果以及正在开展的应用激光质谱法测汽车、摩托车尾气的工作。

关键词: 激光质谱法; 共振多光子电离; 飞行时间质谱

中图分类号: X51 **文献标识码:** A

1 引言

在世纪之交, 人类仍面临着生存、环境和发展三大迫切问题。工业化所需的能源大量来自煤和石油, 这些化石燃料在提供能量的同时也释放储存着的碳、硫等化学物质, 使之变成 CO_2 、 CO 、 SO_2 等污染气体。一旦这些气体释放到大气中, 在短期内不能净化掉, 就将破坏大气的正常组分, 危害人类的健康。

随着能源消费、城市人口和机动车辆逐年增加, 以及工业的发展导致污染气体排放量的增加, 我国城市大气质量不容乐观, 因此改善环境问题迫在眉睫。而要改善污染环境, 首先必须适时、在线检测这些污染气体。

目前在秒时间量级上的时间分析方法只对 NO 、 NO_2 、 O_2 、 CO 和 CO_2 适用, 所有其它成分只能通过复杂的、耗时的方法来分析^[1~3]。随着技术的不断改进, 可选择的两种以上的方法正在发展, 它们中大部分从化学发光、火焰电离、红外光谱或四极质谱仪中产生的^[3], 例如, 红外吸收法测 CO 、 CO_2 , 化学发光测 NO_2 , 火焰发光测碳氢化合物, 顺磁法测 O_2 等^[3], 但没有一种是通用的方法。

那么理想的检测方法要达到什么要求呢? 首先我们得考虑我们所要解决的主要问题: (1) 发动机在燃烧中产生的大量成分; (2) 这些成分具有不同范围的浓度 (从 $< 1 \text{ ppm}$ 到 20%); (3) 浓度的快速变化 ($10 \sim 100 \text{ ms}$); (4) 多种成分同时分析。为此, 理想的检测方法必

* 收稿日期: 1999-06-08。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目

作者简介: 章莲蒂 (1967 -), 女, 安徽东至人, 中科院安徽光机所激光光谱学开放研究实验室在职博士研究生, 主要从事激光光谱学及其应用方面的研究, 已经在国内外核心期刊发表 20 余篇论文。

须具备以下几个特点:高选择性;高灵敏度(~ 1 ppm);快的时间响应(< 100 ms),即必须瞬间、在线检测;同时多组分测量,此外,对环境气体不敏感。共振增强多光子电离(REMPI)方法加飞行时间(TOF)质谱技术能够具备以上优点,它能实现光谱与质谱的双重选择,具有高选择性;TOF质谱仪具有快速响应和同时多组分测量的特点;至于对环境气体不敏感这一要求我们可以通过选择一定的激光波长来实现。

2 激光质谱法

激光质谱法的基本原理就是 REMPI + TOF 质谱的方法,确切地说它主要是(1 + 1) REMPI + TOF 质谱方法。REMPI + TOF 质谱法在化学物理领域是一种较常用的技术,它在研究分子及原子的能级结构等方面已获得丰富的成果,现已发展成为一种比较成熟通用的研究方法。

一般感兴趣的最重的分子离子飞行时间约为 $100 \mu\text{s}$;REMPI 产生离子的时间为一个激光脉冲,约 10 ns 或以下,因此可以对 REMPI 产生的离子进行时间分辨的探测。现在受到限制的是激光重复频率和进样速度,然而用特殊设计的进样系统和较先进的激光器,已获得了 100 Hz 的采样分析频率。在目前情况下,还没有对有机样品进行快速分析的方法,对一些需实时分析的应用领域,如燃烧过程的控制,REMPI 质谱技术提供了一有效的检测手段。

为了更好地了解激光质谱法,下面简要介绍 REMPI + TOF 质谱技术及其应用。

2.1 REMPI

典型的 REMPI(图 1)指的是处于基态的分子吸收一个或几个光子与某一中间激发态发生共振,再继续吸收一个或几个光子向高激发态跃迁直至达到电离阈值电离,此时我们将得到该分子的离子信号。

改变激光波长可得到分子不同能级的有关信息。根据不同的产物分布,还可以得到分子在特定激光波长下的碎裂机理。

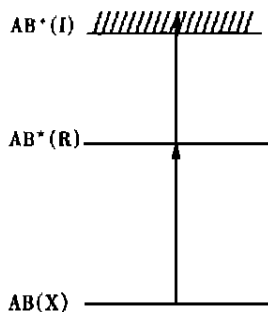


图 1 分子 REMPI 示意图

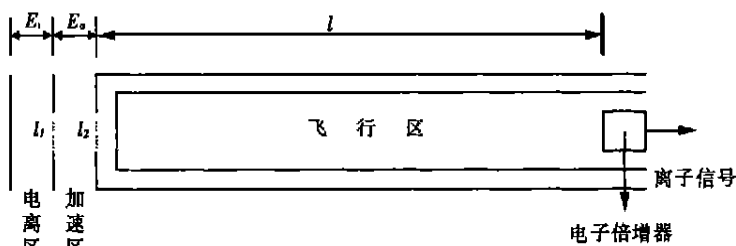


图 2 双场结构 TOF 质谱仪工作原理示意图

2.2 TOF 质谱技术

现以双场直管式结构 TOF 质谱仪为例,管长为 l (如图 2),激光与分子在电离区作用产生的离子经排斥电场 E_r 和加速电场 E_a 引出并加速后进入无场漂移区,即自由飞行区,最后被电子倍增器接受,然后通过放大器和瞬态记录仪送入计算机进行记录处理。

计算可得,到达探测器时间 t 与离子质量的关系如下^[4]:

$$t^2 = l^2 M / 2e (E_{i1} + E_{a2}) \quad (1)$$

即瞬态记录仪采集到信号的离子飞行时间 t 和离子的 $M^{1/2}$ 成正比,由此,可推算出离子的质量,从而可确定光解产生离子的种类。

为了减小系统误差,通常采用内标法确定离子的质谱,既预先对已知某些碎片离子质量分布的分子进行 TOF-MS 实验,根据(1)式,设飞行时间 t 与离子质量 M 关系式为:

$$t = A \times M^{1/2} + B \quad (2)$$

式中 A, B 为实验确定的常数。由于 MPI 所产生的离子通常为 +1 价,所以上式中离子质量 M 通常用质荷比 (M/Z) 来代替时, A, B 即为离子飞行时间转移为质荷比 (M/Z) 时的转换系数。我们所做的实验,转移系数通常由丙酮 MPI 产生的两种离子 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ ($M/Z = 58$) 和 CH_3CO^+ ($M/Z = 43$) 标定。具体做法是:固定排斥电压 V_1 与加速电压 V_2 , 固定光电触发器延时时间和电子倍增器高压 HV , 进行丙酮 MPI 的实验,测得两种离子 $\text{CH}_3\text{COCH}_3^+$ ($M/Z = 58$) 和 CH_3CO^+ ($M/Z = 43$) 飞行时间 t 与它们相应质量 M 的 n 组测量值 (t_i, M_i) ($i = 1, 2, \dots, n$), 代入(2)中组成方程组,用最小二乘法定出转换系数 A, B 。在同样的实验条件下(即 V_1, V_2 和 HV 相同),完成所有分子的 REMPI 实验,由已知 A, B 的实验关系式,即可标识各飞行时间所对应的碎片离子。

2.3 REMPI+TOF 质谱技术的优点

1) 高选择性。TOF 可以精确给出被探测物的质量数,因此,排除了产物种类的不确定性,REMPI 可获得不同分子的光谱,因而激光质谱法可进行光谱与质谱双重选择。

2) 具有极高灵敏度,对于光离子的收集效率可达 100%,成为灵敏探测的有力手段,可作单原子和极低分子密度下的灵敏探测。

3) 快的时间响应 (< 100 ms),即瞬间、在线检测。有利于真实反映污染物的一次污染成分。

4) 可同时多组分测量。只要被所选激光激发电离的分子,都能同时测量,这是通常探测方法所不能比拟的。

5) 对环境气体不敏感。挑选环境气体不敏感的激光波长对污染气体进行检测。

6) 与一般光学信号测量技术相比,测得的是离子电信号,因而不受杂散光的干扰,具有较高信噪比。

2.4 REMPI+TOF 质谱方法应用的一些实例

以下仅以我们实验室近年来的实验研究工作为例:

1) 鉴别同分异构分子

图 3 为在相同实验条件下,碘代正丙烷与碘代异丙烷在 Nd:YAG 倍频激光 532 nm 激光作用下的 TOF 质谱图^[5]。由图可看出: $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 分子 MPFMS 中有 C_2H_5^+ ($M/Z = 29$) 离子,无 C_2H_4^+ ($M/Z = 28$) 离子,而 $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 分子 MPFMS 中则相反,并且直链的 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ 碎裂程度更大^[5]。由此反过来我们可以用 REMPI+TOF 质谱方法鉴别同分异构体。此外我们还作了 $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ ^[6,7] 即二甲胺 CH_3NHCH_3 和乙胺 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ 分子以及 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ^[8] 即丙酮 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 和丙醛 CH_3COCH_3 分子的 REMPI 光谱 + TOF 质谱的研究,获得了一定的光谱与质谱的信息。

2) 研究了不同分子的能级结构

图4为碘甲烷在440~510 nm波长范围内 REMPI的光谱图^[9],表1为相应谱峰共振能级结构的归属^[10]。由此我们获得了CH₃I分子在5*p*—6*p*里德堡态的部分振动结构的信息(表1)。

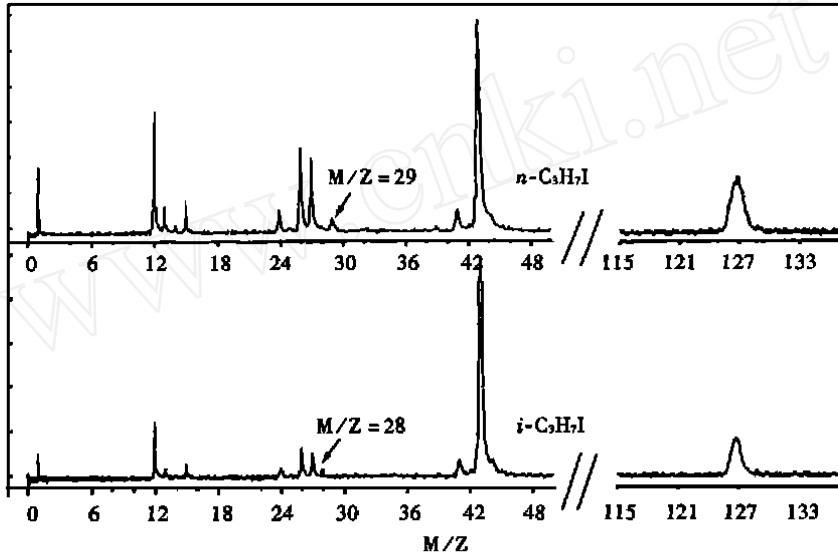


图3 *n*-C₃H₇I 和 *i*-C₃H₇I 在 532 nm 的 MPID 谱图

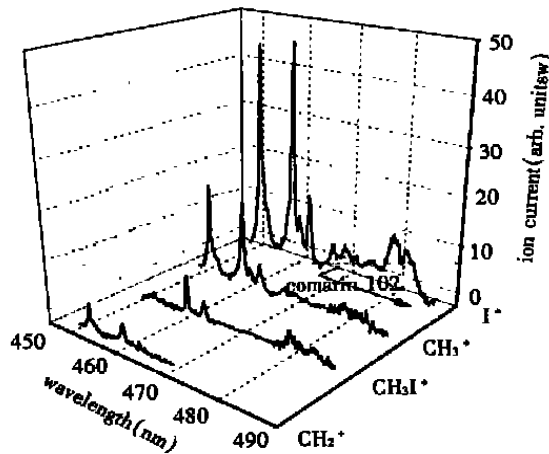


图4 碘甲烷在450~490 nm激光作用下 REMPI 光谱图

表1 CH₃I分子 MPI 的 5*p*—6*p* 振动结构的归属^[9]

Wavelength (nm)	Three-photon frequency (cm ⁻¹)	Assignment
466.3	64 336	1 ₀ ² + 5 ₀ ¹
464.3	64 613	1 ₀ ¹ + 2 ₀ ¹ + 6 ₀ ⁻¹
462.9	64 808	1 ₀ ¹ + 3 ₀ ¹ + 5 ₀ ¹
457.2	65 617	1 ₀ ¹ + 5 ₀ ²
456.5	65 761	3 ₀ ¹ + 4 ₀ ² + 5 ₀ ¹
455.7	65 833	4 ₀ ² + 5 ₀ ¹ + 6 ₀ ¹

3) 对大气中一些有害成分的研究

近几年我们利用 REMPI+TOF 质谱技术对大气中部分有害成分做了研究:胺类分子(甲胺^[10]、乙胺^[10]、二甲胺^[6,7]、二乙胺^[11]、三乙胺^[12]等),丙酮分子^[9,13],苯及其衍生物^[14],醛类分子(甲醛、乙醛和丙醛^[7~15])等,取得了这些分子的丰富的实验结果。

所有以上的实验数据及其分析为我们进一步利用激光质谱法研究污染源的有害成分提供了宝贵的资料及经验。

2.5 探测大气污染源组分的新方法——激光质谱法

与通常意义上的 REMPI 不同的是激光质谱法是 (1+1) REMPI,即采用紫外激光对分子进行激发,分子再继续吸收一个光子电离,这种方法就是所谓的软电离的方法,它的优点就是使被电离的分子不易碎裂。原因在于:对 n 个光子过程,分子吸收 n 光子由初态跃迁至终态的共振跃迁速率 Q_n 为:

$$Q_n = \frac{1}{n!} (I/h\nu)^n \quad (3)$$

可以估计通常分子的光子吸收截面量级为^[16]:

$$\text{单光子: } Q_1 \quad 10^{-16} \sim 10^{-22} \text{ cm}^2$$

$$\text{双光子: } Q_2 \quad 10^{-48} \sim 10^{-57} \text{ cm}^4 \text{ s}$$

$$\text{三光子: } Q_3 \quad 10^{-78} \sim 10^{-87} \text{ cm}^6 \text{ s}^2$$

一般脉冲染料激光的功率 10^5 W ,若聚焦后截面为 $3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$,此时 $I/h\nu \sim 10^{27} \text{ 光子} \cdot \text{厘米}^{-2} \text{ 秒}^{-1}$,则单光子、双光子和三光子的激发速率分别为:

$$Q_1 \quad 10^{11} \sim 10^5 \text{ s}^{-1}$$

$$Q_2 \quad 10^6 \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$Q_3 \quad 10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

由此可见,高阶的多光子激发更难以实现,只有短脉冲的强激光才能使多光子跃迁成为可能。一般情况下,能量的增大势必造成部分分子碎裂,根据最终的产物离子就不能判断原始的分子的种类。因此,为了尽可能地降低激光能量,我们必须采用 (1+1) REMPI 方法。

所有分子在高能态都有较密集的能级分布,因此,激光质谱法就为探测混合气体中存在某种或某类分子提供了一种很好的实验方法。

TOF 质谱仪是检测离子信号的实验仪器,它可以精确给出被探测物的质量数,因此,排除了产物种类的不确定性。原则上讲它可按时间顺序给出质量数从 1 到无穷大的离子质谱图,因而很合适多组分离子的测量。用 (1+1) REMPI 将多组分的混合气体电离成离子再用 TOF 质谱仪探测,就可知道混合气体的成分。

以上最关键的是选择合适的激光波长,我们知道不同的分子有着不同的能级,选择一个波长只能激发某些或某一类分子,因此为了将混合气体中的所有的成分激发电离成离子,必须选择不同的紫外波长。几乎所有的分子电离势在 $8 \sim 14 \text{ eV}$,但多数分子电离势集中在 10 eV 左右^[19]之下,此时选择 248 nm 的 KrF 激光能将混合气体中大部分的分子激发电离成离子。

REMPI 方法(1978 年)的创始人之一德国的科学家 Boesl 等于 1997 年开始用 REMPI+TOF 质谱技术研究污染气体^[18]。Zimmermann 和 Boesl 等把 (1+1) REMPI+TOF 质谱技术首次应用于废物焚烧工厂废气的在线、实时分析,开创了 REMPI+TOF 质谱技术研究

大气污染的新途径。他们设计了一可移动的 REMPI - TOF 质谱仪,利用 248 nm 处的 REMPI 过程,对苯、甲苯和苯酚等几种多环芳香碳氢化合物(PAH)及相应的甲苯 - PAH 进行了分析^[19,20]。这些成分的含量在 10 ~ 100 ppb 范围,时间分辨率为 5 Hz。结果显示,燃烧过程中条件的变化,产生明显不同的产物强度变化。他们的研究工作表明,REMPI + TOF 质谱技术在探测汽车尾气中的污染成分时,可以获得高的时间分辨(< 100 ms),灵敏度高达 1 ppm,而且可应用于尾气中大部分组成成分的分析。采用加标定气体的方法,他们还解决了 REMPI 过程进行化学分析的一个难题:定量探测,其测量精度为 10%。应用的主要困难在于汽车尾气中有大量的组分,含量变化快且互不相同。

通过他们工作的启发,我们可利用我们实验室现有的实验装置研究了我国不同污染源的排放情况。我们的激光光源有:248 nm、308 nm、532 nm、355 nm、266 nm 及染料激光器产生的 420 ~ 510 nm 之间的激光;具有高真空度的真空系统,可获得背景真空达 1.0×10^{-7} Tor 的真空度;具有很灵敏的接受和探测系统。利用以上条件我们已实现了对摩托车尾气进行了检测。为了能对机动车尾气及垃圾焚烧厂等所释放的废气进行适时、在线检测,我们正准备建立一套可移动的激光质谱装置,以实现到实地进行检测的目的。

对多组分的混合气体进行研究,目的是获得对大气污染源的瞬间在线检测。与原先研究具体分子的实验相比,它是探测未知分子,这就要求未知分子不能被激光所击碎,必须降低激光能量,所以采用(1 + 1)REMPI 的方式。

TOF 质谱仪只能分辨不同的质量,如果相同质量数的分子同时被激发,那么在 TOF 质谱上呈现的是一个质谱峰。我们在测摩托车尾气时就遇到此类情况,CO 和 N₂ 分子质量数都为 28,CO 是燃烧污染物中存在的分子,而 N₂ 分子则在大气中占 78%,因此区分这两种分子至关重要。当我们用紫外激光对其激发时,两种分子均被检测到,那么,如何区分它们呢?我们知道 CO 和 N₂ 分子均不易碎裂,因此尝试着用染料激光器产生的可见激光分别对它们进行单独扫描,发现在 430 ~ 450 nm 激光波段,434.3 nm 及 443.5 nm 处出现了 CO⁺ 离子,可在此波段未发现 N₂⁺,因此我们可以将激光调至 434.3 nm 或 443.5 nm 和来判别是否有 CO 存在,这也为我们下一步标定各成分的浓度扫清了障碍。

3 总结

激光质谱法是当今检测污染气体的新方法,它克服了原有污染气体检测的缺陷,具备了高灵敏、高选择、多组分、适时在线检测和对环境气体不敏感等优点。随着研究工作的深入,我们相信激光质谱法在大气污染检测方面将会发挥重要的作用,对控制大气污染物的排放起到监督作用,有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Faengmark I, Bavel B, Marklund S, *et al.* Influence of combustion parameters on the formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxin, dibenzofurans, benzenes, and biphenyls and polyaromatic hydrocarbons in a pilot incinerator[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 27:1 602 ~ 1 610.
- [2] Kooke R M M, Lustenhouwer J W A, Olie K, and Hutzinger O. Extraction efficiency of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans from fly ash[J]. *Anal. Chem.*, 1981, 53:461 ~ 463.
- [3] Hodges M and Kunsch J. Infrared diode laser spectroscopy[J]. *Spectroscopy Europe*, 1999, 11:18 ~ 22.

- [4] 章莲蒂. 硕士学位论文[D]. 中科院安徽光机所,合肥,1998,p29.
- [5] Zhang Liandi, Wei Jie, Cai Jiye, *et al.* Multiphoton Ionization Mass Spectra of $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ and $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ at 532 nm[J]. *Acta Physica Sinica (Overseas Edition)*, 1998,7(4):271~276.
- [6] 魏杰,张冰,方黎,郭文跃,章莲蒂,张树东,蔡继业. 乙胺和二甲胺分子($n_N, 3s$)里德堡态共振的多光子电离[J]. *物理化学学报*,1997,13(8):732~735.
- [7] Wei J, Zhang B, Zhang L D, Fang L, Cai J Y. REMPI time-of-flight mass spectra of $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ isomers[J]. *Opt. Commu.*, 1998,156:331~336.
- [8] 郭文跃,张冰,方黎,张树东,魏杰,章莲蒂,蔡继业. 丙酮和丙醛分子($n_O, 4s$)里德堡态共振多光子电离实验研究[J]. *量子电子学报*,1998,15(8):447~453.
- [9] 章莲蒂,张冰,魏杰,方黎,郭文跃,张树东,蔡继业. 碘甲烷分子在 440~510 nm 处共振多光子电离解离[J]. *物理学报*,1998,47(9):1465~1469.
- [10] Wei J, Zhang B, Fang L, Zhang L D, Cai J Y. The (2+2) REMPI study of methylamine in the 430~485 nm region[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2000, 56(1):47~51.
- [11] 魏杰,方黎,章莲蒂,郭文跃,张树东,姜芸芸,蔡继业. 二乙胺分子的多光子电离:“梯转换”过程[J]. *物理化学学报*,1998,14(3):270~274.
- [12] 张树东,方黎,郭文跃,魏杰,章莲蒂,张冰,蔡继业. 三乙胺分子的共振增强多光子电离解离通道研究[J]. *量子电子学报*,1998,15(1):36~41.
- [13] 郭文跃,方黎,张冰,魏杰,张树东,章莲蒂,赵亚萍,蔡继业. 丙酮分子的分质量共振多光子电离光谱及多光子电离解离机理研究[J]. *光学学报*,1998,18(5):519~526.
- [14] 张树东,郭文跃,方黎,魏杰,章莲蒂,赵亚萍,姜芸芸,张冰,蔡继业. 氯代苯分子 3d Rydberg 态的共振多光子电离光谱研究[J]. *原子与分子物理学报*,1998,15(2):153~158.
- [15] 章莲蒂,魏杰,张柏林,夏柱红,张冰. CH_3I 在 532 nm 及 455.5 nm 激光作用下多光子电离研究[J]. *量子电子学报*,1998,15(3):293~296.
- [16] Parker D H. In *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*[M]. Edited by Kliger D S, Academic Press, New York, 1983, p. 239.
- [17] David R.L. *Handbook of Chemistry and Physics: A ready-Reference Book of Chemical and Physical Data* [M]. 71st Edition, CRC Press, Boca Raton Ann Arbor Boston, 1990.
- [18] Welckhardt C, Boesl U and Schlag E W. Laser Mass Spectrometry for Time-Resolved Multicomponent Analysis of Exhaust Gas[J]. *Anal. Chem.*, 1994,66:1062~1069.
- [19] Zimmermann R, Lenoir D, Kettrup A, Nagel H and Boesl U. On-line Emission Control of Combustion Processes by Laser-Induced Resonance-Enhanced Multi-Photon Ionization/ Mass Spectrometry [C]. Twenty-Sixth Symposium(International) on Combustion/ The Combustion Institute, 1996:2859~2868.
- [20] Zimmermann R, Heger H T, Kettrup A and Boesl U. 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]. *Rap. Comm. Mass Spectr.*, 1997,11:1095~1102.

A new analytical method for detecting atmosphere pollution——laser mass spectrometry

ZHANF Lian-di, WEI Jie, ZHANG Bai-lin, ZHANG Bin

(Laser Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Academia sinica, Hefei 230031)

Abstract: Laser mass spectrometry is a new analytical method for detecting atmosphere pollution. In this article, we introduce its principle and characteristics, and our research results about pollution molecular in the passed several years. Moreover, our recent work in which laser mass spectrometry is used to detect exhaust gas components of motor vehicles is discussed.

Keywords: Laser mass spectrometry; Resonant enhanced multiphoton ionization; Time-of-flight mass