

## 激光光谱技术在环境监测中的应用专题系列( III) 激光质谱法对机动车尾气中污染物的实时监测\*

魏 杰 郑海洋 章莲蒂 孔祥和 夏柱红 顾学军 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研究实验室 合肥 230031)

**摘 要** 激光质谱法通过共振增强多光子电离把紫外光谱和飞行时间质谱结合起来,是具有高选择性、快速和高灵敏度的痕量化学污染物分析方法.文章介绍了其原理和在机动车尾气监测上的应用.

**关键词** 激光质谱法,污染检测

### REAL TIME POLLUTANT MONITORING OF VEHICLES' EXHAUST GAS BY LASER MASS SPECTROMETRY

WEI Jie ZHENG Hai-Yang ZHANG Lian-Di KONG Xiang-He

XIA Zhu-Hong GU Xue-Jun ZHANG Bing

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

**Abstract** Through resonance-enhanced multiphoton ionization, laser mass spectrometry combines UV spectroscopy and time-of-flight mass spectrometry. It is a new chemical trace analysis method with high selectivity, sensitivity and speed. In this article, its fundamental principles and application in the analysis of exhaust gases from vehicles are presented.

**Key words** laser mass spectrometry, pollutant detection

#### 1 引言

随着工业的发展,环境污染越来越引起人们的关注.汽车尾气是城市污染的主要原因之一,其危害直接关系到人们的身体健康,调查显示,城市中交通警察的平均寿命明显低于平均水平.包括我国在内的世界各国都采取了一定的措施来减少汽车带来的污染.为了减少机动车尾气污染,对尾气中污染物质进行有效的检测起很大作用.芳香烃物质是现在知道的具有致癌作用的最大的一类化学物质.木材和化石燃料燃烧(包括各种汽油和柴油发动机的燃烧)时产生的废气中有机成分的危害主要是来自于它们.目前,几乎所有芳香烃污染物质的分析需要对含有它们的气体进行预先的浓缩处理<sup>[1,2]</sup>.这些方法的主要缺点是复杂耗时,而且价格昂贵.

激光质谱法是一种二维分析方法,它把共振增

强多光子电离(REMPI)和飞行时间质谱(TOF-MS)结合起来,包括紫外(UV)光谱和飞行时间质谱,具有高选择性、高灵敏度、能快速测量的特点.它可以满足人们对机动车尾气中包括芳香烃在内的多种有机污染物进行快速分析的需要.对通过诸如改进发动机结构和添加燃油成分等方法减少尾气中污染物含量具有积极的意义.

1978年,Boesl等<sup>[3]</sup>和Zandee等<sup>[4]</sup>首创了REMPI这个词.REMPI的特征过程是,分子首先相干吸收 $m$ 个光子激发到中间共振能级,然后,处于中间态的激发分子再吸收 $n$ 个光子到达电离连续区而电离,这一过程常被称为 $(m+n)$  REMPI.光谱和质谱均是化学分析的传统手段,REMPI作为中间环节很方便地把光谱和质谱结合在一起.在探测灵敏度方

\* 中国科学院应用研究与发展局重点支持项目  
2001-02-05收到

面,采用适当的激光,分子可以全部被电离,而许多仪器可用于探测单个离子,因此单分子探测没有任何理论上的限制.基于 REMPI - MS 对分子的双重选择和 REMPI 的高灵敏度等特点,REMPI 作为分析化学的工具在它刚发展起来时就受到研究者的注意<sup>[5]</sup>.利用 REMPI - MS 的激光质谱法在 20 世纪 90 年代以来发展更为活跃,已经在机动车尾气、垃圾焚烧场废气、食品加工过程等方面得到应用,引起人们的关注<sup>[6-13]</sup>.

本文在介绍了激光质谱法的基本原理后,介绍了一小型化的可移动激光质谱装置,其中使用一台小型 KrF 准分子激光器(248nm),可以对机动车尾气中芳香类物质进行多组分实时测量.

## 2 原理

激光质谱法的基本原理是把 REMPI 和 TOF - MS 结合起来.作为污染成分检测方法的激光质谱法,一般利用紫外激光的(1 + 1) REMPI 过程,这是一种软电离方式,可避免离子的碎裂,并且具有很大的电离效率.图 1 是激光质谱法探测机动车尾气中污染物过程的原理示意图. A 类分子代表的是可以被共振激光电离的一类分子,分子首先吸收一个光子激发至中间共振态,激发态分子再吸收一个光子电离成离子; B 类分子由于不存在与激光单光子共振的中间激发态,不能被激发电离.这里所涉及到的中间激发态在紫外光谱范围,这也就是 REMPI 的紫外光谱选择特性.  $A_1, A_2, A_3$  等代表 A 类中不同质量的分子,通过飞行时间质谱仪进行区别(质谱选择).下面对紫外光谱和飞行时间质谱作较详细的说明.

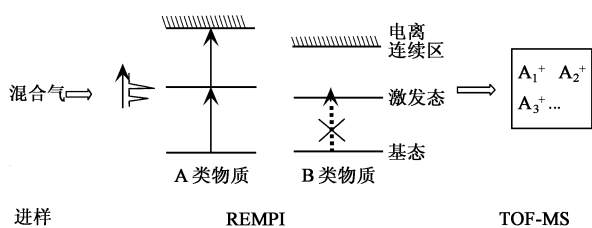


图 1 激光质谱法对污染物测量原理

分子 UV 吸收带的波长位置很强烈地取决于所涉及到的电子跃迁种类.对不同的分子种类,这些吸收带分布于从小于真空紫外( $< 190\text{nm}$ )到可见光( $> 450\text{nm}$ )的一个宽的波长范围.例如,  $\text{NO}_2$  在可见光区有吸收,芳香类在  $\lambda = 260\text{nm}$  附近有一吸收带,而一

些小分子如  $\text{HCN}, \text{NH}_3, \text{N}_2$  和  $\text{CO}_2$  在  $200\text{nm}$  附近或波长小于  $200\text{nm}$  处有吸收带.因此,即使是低分辨的气相紫外光谱也可以对不同分子进行有选择的激发.对于复杂的多组分的气体样品,在不经样品处理的情况下,对解决各组分间的互相干扰问题有帮助.

TOF - MS 是进行质谱分析的最简单的方式之一.离子在两个电极板之间产生,通过在两个电极板之间加一直流电场,使离子在某一个确定的起始时间被同时引出.如果离子都在一很小的空间内产生出来,它们在电场中具有相当确定的势能.在它们被引出到一电极板后的无场区后,这一势能转化为相当确定的动能,从而使具有不同质量的离子具有不同的速度,并以不同的飞行时间到达探测器.用一快速的数字示波器或瞬态记录仪(transient recorder)记录下来并产生一幅全部的质谱. TOF - MS 的主要有利之处是它高的分析速度和高的离子透过率.对每一个激光脉冲,都可以获得整个质谱;而且对质量数小于几百的分子均可以在几十微秒内测量到.当电离过程的重复频率是  $100\text{Hz}$  时(受脉冲激光器的重复频率限制),可以得到  $10\text{ms}$  的时间分辨.使用脉冲激光的激光电离是 TOF - MS 的理想离子源.其主要特征是小的电离区域,短的电离时间(几个纳秒,甚至更低,不再需要脉冲引出电场)和高的电离选择性(由 REMPI 产生).

## 3 可移动激光质谱仪器装置

下面介绍我们设计建造的一台可以对管道废气中主要是芳香类有机污染物进行多组分、实时检测的小型化的可移动激光质谱装置.

仪器装置主要由快速采样进样装置、飞行时间质谱仪、KrF 准分子激光器、信号接收、放大与处理等部分组成.其原理结构如图 2 所示.整个装置建造

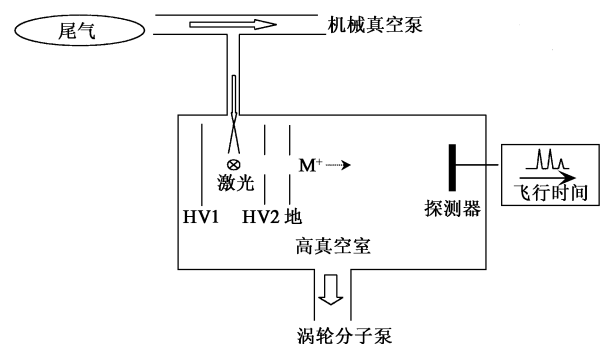


图 2 激光质谱装置原理结构示意图

在一小车上, 体积为  $1.6\text{ m} \times 1.1\text{ m} \times 1.2\text{ m}$  (长  $\times$  宽  $\times$  高), 可以用车载到被探测污染源现场进行测量.

激光器是一台小型准分子 KrF 激光器, 其输出波长为  $248\text{ nm}$ . 芳香类分子在  $260\text{ nm}$  区域具有一强且宽的吸收带<sup>[14]</sup>, KrF 准分子激光可以用单光子把基态分子激发到对应的电子激发态. 处于激发态的分子吸收另一个光子的能量到电离连续区. 这些分子的这个双光子共振电离过程具有较大的电离效率<sup>[15]</sup>. 激光器最大输出脉冲能量为  $5.0\text{ mJ}$ , 脉宽为  $2.5\text{ ns}$ .

飞行时间质谱仪是直线式. 由离子源区(排斥极 HV1、加速极和地三块电极板组成)、自由飞行区(长  $1.0\text{ m}$ ) 和探测器(两块级联微通道板) 以及它们所在的高真空室组成. 高真空室由一台  $500\text{ l/s}$  涡轮分子泵和一台  $110\text{ l/s}$  涡轮分子泵维持高真空, 背景真空为  $8.0 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ , 工作时真空度维持在约  $5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ . 尾气经快速采样和进样装置由上向下在排斥极和加速极的中间与水平入射的激光束垂直交叉. 激光电离产生的离子在排斥极和加速极高压作用下飞向自由漂移区. 离子信号经探测器收集放大后由瞬态记录仪采集后送入计算机中处理完成.

经过对不同浓度的苯/氩混合气的测量分析, 该激光质谱仪对苯的分析灵敏度为  $0.32\text{ mg/m}^3$  ( $S/N=1$ ). 利用该仪器可以对机动车尾气这样的混合气体中的污染物进行直接分析, 而不需要对样品进行处理. 测量的时间分辨能力达到  $0.1\text{ s}$  (激光重复频率  $50\text{ Hz}$ , 信号进行 5 次平均).

## 4 结果与分析

我们对一种摩托车的尾气进行了实际测量. 图 3 是测量得到的一幅典型的某一时刻的激光电离质

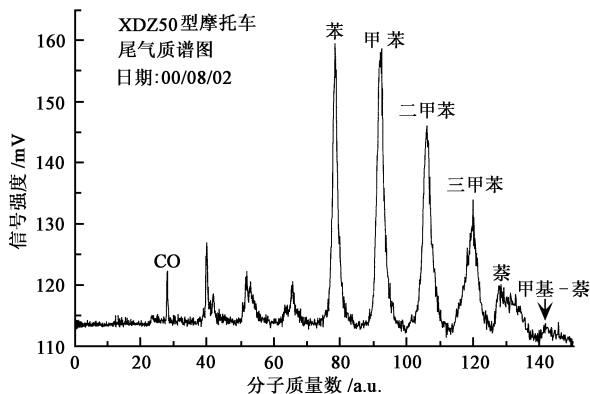


图 3 一种摩托车尾气中测量到的污染成分

谱. 可以看出, 在尾气中探测到了苯 ( $MZ=78$ )、甲苯 ( $MZ=92$ )、二甲苯 ( $MZ=106$ )、三甲苯 ( $MZ=120$ )、萘 ( $MZ=128$ ) 和甲基-萘 ( $MZ=142$ ) 等芳香类污染成分. 而且与这些成分对应的信号是质谱图中的主要部分. 尾气中的许多含量较大的其他成分 (如  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等) 的电离在很大程度上都被避免了.

由于多光子电离是一种非线性过程, 要由激光强度的测量直接对污染物的含量进行定量测量比较困难. 同时, 信号强度还受离子接收与信号放大系统的增益系数和进样强度等的影响. 为了进行定量测量, 我们使用了定标校正方法. 这是根据样品浓度与测到的样品信号间的线性关系. 首先配置已知浓度的标准混合样品气体, 在对被分析气体进行测量前或测量后, 对标准混合气体进行测量. 利用待测样品气体和标准混合气体两者的信号强度和它们浓度间的线性关系, 确定待测样品中污染物质的含量.

激光质谱方法可以给出实时的快速测量结果. 图 3 仅是测量得到的某一时刻的质谱图. 我们从摩托车启动时开始, 经过启动—怠速—加速—高速—减速—怠速等过程, 间隔  $1\text{ s}$  得到一质谱图 (激光重复频率  $50\text{ Hz}$ , 信号 50 次平均), 这样, 我们在不同时刻就得到一系列质谱图. 从这一系列质谱图可以得到测到的各污染成分 (这里主要是苯系物) 的含量随时间的变化情况. 完成上述测量后, 我们立即用配制好的已知浓度的含有苯、甲苯、二甲苯和氩气的标准样品混合气体对测量结果进行定标. 图 4 给出了摩托车从启动开始  $3\text{ min}$  时间内经过启动—怠速—加速—高速—减速—怠速等过程测到的尾气中苯、甲苯和二甲苯的含量随时间变化的结果. 苯的含量具有三个高峰 ( $t=10\text{ s}$ ,  $t=100\text{ s}$  和  $t=170\text{ s}$ ), 含量为  $350\text{--}650\text{ mg/m}^3$ , 对应于怠速状态. 在高速状态时 ( $t=40\text{--}80\text{ s}$  和  $t=120\text{--}150\text{ s}$ ) 苯的含量明显变小, 约为  $160\text{ mg/m}^3$ .

二甲苯和三甲苯的含量变化具有相似的特点, 但其含量最大的三个高峰的时间位置相对于苯依次有所后移. 摩托车处于怠速状态时所排放的苯系物污染物含量较之加大油门高速状态时所排放的含量要大, 这是因为发动机处于怠速状态时温度较低燃料燃烧不够充分.

由测量结果可以看出, 激光质谱方法为实时监测机动车尾气中污染物提供了一个极其便利的工具, 用它可以对机动车发动机处于不同运行状态排放污染的情况进行快速分析, 这是目前其他传统分

析方法(如气相色谱法等)所无法实现的。

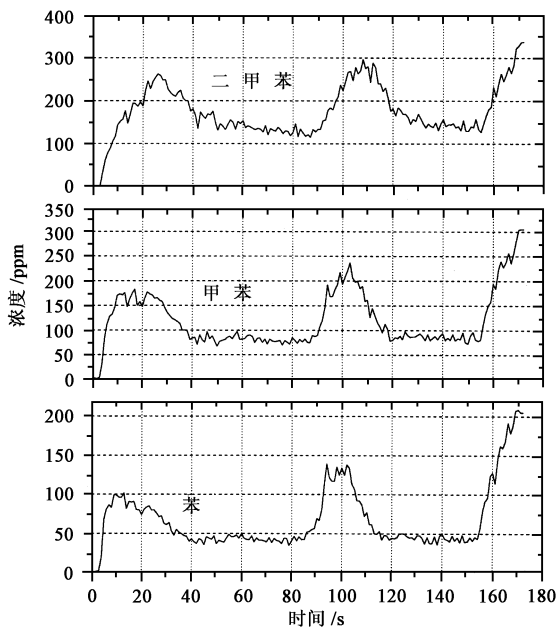


图4 摩托车不同状态下尾气中苯、甲苯和二甲苯的含量变化  
(1 标准大气压 20℃下:  $1 \text{ ppm} = \frac{M}{24} \text{ mg/m}^3$ ,  $M$  为物质的摩尔质量)

## 5 结论和展望

激光质谱法是一种高选择性、高灵敏度、快速、多组分的污染气体探测方法。机动车尾气是城市大气质量恶化的主要原因之一。采用 KrF 准分子激光器(波长 248nm)的小型化可移动激光质谱装置对一种摩托车尾气的实时测量结果表明,它提供了一种理想的对机动车尾气中芳香类有机污染物进行实时测量的方法。这将对通过采取各种措施(如改变发动机结构或在燃油中添加添加剂等)有效地减少机动车的污染具有一定意义。

现代的激光器技术和真空技术将会使得激光质谱方法得到很快的发展。可调谐激光器可以帮助我们分析更多的污染物质,而激光器和真空设备的小型化可以使得激光质谱仪器结构更紧凑,体积更小,使用起来更方便。激光质谱方法除了在机动车尾气的实时分析方面的应用外,可望在垃圾焚烧厂废气检测、化学事故的现场快速分析、一些工业生产过程(如石油冶炼等)的在线快速监测等方面得到应用和发展。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Bjorseth A ed. Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. New York: Marcel Dekker Inc. 1983
- [ 2 ] Osen R, Leach J M, Chung L T K. Anal. Chem., 1987, 59: 1701
- [ 3 ] Boesl U, Neusser H J, Schlag E W. Z. Naturforsch., 1978, A33: 1546
- [ 4 ] Zandee L, Bernstein R B, Lichtin D A. J. Chem. Phys., 1978, 69: 3427
- [ 5 ] Lichtin D A et al. Lasers and Chemical Analysis. Clifton NJ: Humana Press, 1980. 1
- [ 6 ] Zimmermann R et al. Rap. Comm. in Mass Spectro., 1997, 11: 1095
- [ 7 ] Weickhardt C, Boesl U, Schlag E W. Anal. Chem., 1994, 66: 1062
- [ 8 ] Heger H J, Zimmermann R, Dorfner R et al. Anal. Chem., 1999, 71: 46
- [ 9 ] Boesl U. J. Mass Spectrom., 2000, 35: 289
- [ 10 ] Castaldi M J, Senkan S M. J. of the Air & Waste Management Association, 1998, 48: 77
- [ 11 ] Loepe M et al. Water, Air and Soil Pollution, 1993, 68: 177
- [ 12 ] Franzen J, Frey R, Nagel H. J. of Molecular Structure, 1995, 347: 143
- [ 13 ] 章莲蒂, 魏杰, 郑海洋等. 科学通报, 2000, 45: 1785 [ Zhang L D, Wei J, Zheng H Y et al. Chineses Science Bulletin, 2000, 45: 1785 (in Chinese) ]
- 14 Potts W J Jr. J. Chem. Phys., 1955, 23: 73
- 15 Boesl U, Neusser H J, Schlag E W. Chem. Phys., 1981, 55: 193

## 一句话新闻

◇ 日本物理学家 Satoshi Kawata 和他的同事们利用微型装配技术首次制作了一个只有  $10 \mu\text{m}$  大小的“牛眼”(bull's eye). 它可应用于光电装置和药物传送系统上。

(云中客摘自 Nature, 2001, 412: 697)

◇ 过去一般认为月球是由地球与一个巨大天体发生碰撞后形成的,但却一直无法确定出巨大天体的大小。最近天文学家 R. Canup 和 E. Asphang 计算证明:类似于火星大小的天体在碰撞时就能形成地球与月球。而在太阳系的早期存在着大量与火星大小差不多的天体,因此他们的工作进一步巩固了有关天体碰撞的理论。

(云中客摘自 Nature, 2001, 412: 708)

◇ 普林斯顿大学的 J. Hopfield 教授获得了由意大利国际理论物理中心所颁发的 2001 狄拉克奖。他在理论与数学方面作出了杰出的贡献,特别是他将计算技术应用到神经学与生物系统方面的工作。他现在是普林斯顿大学计算生物神经与计算网络组的主任。

(云中客供稿)