

240—250nm 波段氯苯的 共振增强多光子电离研究^①

马 靖^② 顾学军^a

(福州大学物理与信息工程学院 电子科学技术与应用物理系 福州市工业路 523 号 350002)

^a(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室 合肥市 230031)

摘 要 首次报道了在超声分子束条件下, 氯苯分子(C_6H_5Cl) 在 240—250nm 紫外激发波段的共振增强多光子电离/飞行时间质谱(REMPI-TOFMS)。实验获得母体离子($^{12}C_6H_5Cl^+$) 和一些主要碎片离子的分质量光谱, 以及它们在 240.5nm 和 248.6nm 两种激发波长下的光强指数。文中对母体离子及主要碎片离子的生成机理进行了探讨, 研究表明: 该波段范围内, 氯苯分子首先吸收一个光子从基态 $^1A_1(S_0)$ 跃迁至激发态 $^1B_2(S_1)$, 激发态分子再吸收一个光子而电离, 产生母体离子 $^{12}C_6H_5Cl^+$; 母体离子直接解离而生成碎片离子 $^{77}C_6H_3^+$ 。质量更小的碎片离子 $^{51}C_4H_3^+$ 和 $^{27}C_2H_3^+$ 则是母体离子进一步吸收光子, 然后通过快速的内转换而形成。在该波段范围内, 氯苯的最佳检测波长为 248.6nm。在该激发波长下, 氯苯的探测限能达到到 ppb 量级。

关键词 共振增强多光子电离, 氯苯, 飞行时间质谱, 分质量光谱。

中图分类号: O433.3; O657.63

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2007)06-1053-06

1 引言

氯苯是一种重要的环境污染物, 它对中枢神经系统有抑制和麻醉作用, 对皮肤和粘膜有刺激性。目前氯苯的实验室检测方法主要是气相色谱法, 我国大气污染物综合排放标准(GB16297-1996) 规定最高允许排放浓度为 $85mg/m^3$, 无组织排放监控浓度限值为 $0.50mg/m^3$ 。有关氯苯光谱方面的研究主要集中在紫外吸收谱^[1], 基态及激发态的振动以及电子态的特征上^[2,3]。Boesl 等人分析研究了氯苯从基态跃迁到第一激发态的光谱^[4,5]; Repoche 采用双色光的方法研究了可见光波段氯苯阳离子的光谱^[6]。目前, 氯苯作为二恶英的良好替代物引起了环境学家的广泛的注意^[7-9]。二恶英是目前人类所知道的毒性最大的一类化合物的总称, 90% 的二恶英来源于含氯化化合物的燃烧, 由于垃圾焚烧过程中二恶英浓度极低, 不适于在线快速检测。二恶英替代物的提出为二恶英检测提供了新的路径, 即通过检测替代物可以间接得知二恶英的信息。德国慕尼黑技术大学的 U. Boesl^[7] 小组, 日本九州大学应用物理系的 Totaro Imasaka^[8] 及东京大学化学系统工程系的 Mitsuo Koshi^[9] 均采用 REMPI 方法, 以二恶英的检测为目标, 对氯苯进行检测, 探测限达到 ppb 量级。本文首次报道了超声分子束下, 氯苯在 240—250nm 波段的共振增强多光子电离解离行为, 从质谱及分质量光谱两个方面入手对母体离子及主要碎片离子的生成机理进行了探讨。实验研究表明, 在该波段范围内氯苯的最佳检测波长为 248.6nm。在该激发波长下, 氯苯的探测限能达到 ppb 量级。这为今后氯苯与其他多氯苯混合物的检测提供了一定的数据参考。

① 福建省教育厅 A 类科技项目(JA07027)

② 联系人, E-mail: majing@fzu.edu.cn

作者简介: 马靖(1977—), 女, 武汉市人, 讲师, 主要从事光学及光谱学研究。

收稿日期: 2007-08-01; 接受日期: 2007-08-11

2 实验原理及装置

REMPI-TOFMS 是一种二维分析方法,包括紫外(UV)光谱和飞行时间质谱,光谱和质谱均是化学分析的传统手段,REMPI 作为中间环节很好地把两者结合在一起。具有快速(毫秒量级)、高灵敏度(可达 pptv 量级)、高选择性(光谱、质谱两维选择)及多组分测量特点的 REMPI-TOFMS 二维分析技术在环境检测方面展现出很好的应用前景^[5,10]。我们采用的实验装置简图如图 1 所示,整套仪器主要包括:加热进样系统;飞行时间质谱仪;激光光源以及信号的探测、采集和处理部分。实验前先在样品池中配置一定浓度的一个大气压氯苯/He 样品气体,实验时样品气体通过进样管道进入飞行时间质谱仪的电离区,进样量由安装在进样管道上的针阀控制,进样时电离区的真空为 3×10^{-5} Torr。气体样品与脉冲激光束在 TOF 的离子引出电场中间垂直交叉,脉冲激光束经过置于真空腔外的焦距为 270mm 的石英透镜聚焦进入电离室。电离产生的阳离子在电场的作用下,进入长约 1.1m 自由漂移区,飞行管的末端由两块微通道板收集离子信号。为了提高信噪比,质谱信号采用 100 次平均的结果,分质量光谱是由从微通道板输出的信号经过 Boxcar(SRS, 250, 242) 平均后送到计算机处理得到的。TOF 中离子光学系统由三块电极板组成,三块极板的电压分别为 +200V、-200V 及 -2400V,形成两个电场:排斥场和加速场。真空紫外激光光源的获得在前一章中已经做了详细的描述,在此就不重复。整个实验过程中,激光能量的大小是由放置在飞行时间质谱仪后观测窗固定位置的能量计(EPM 1000)实时监测的。激光脉宽小于 8ns,重复频率为 10Hz。激光波长由 0.3m WDG30 光栅单色仪校准(北京光学仪器厂)。

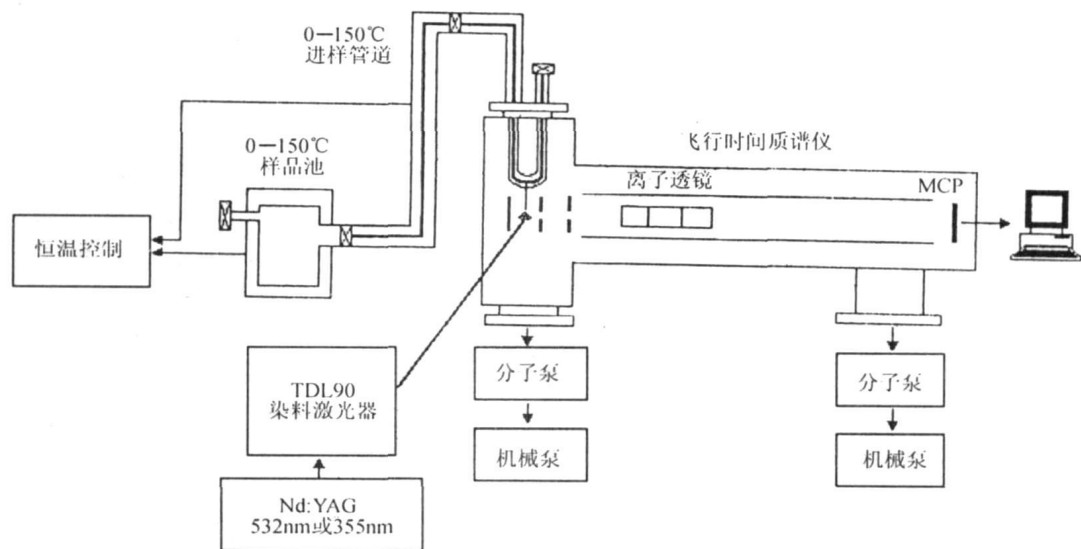


图 1 实验装置简图

3 实验结果及讨论

图 2 是 248.6nm 激光波长下氯苯光电离的飞行时间质谱图。从图 2 中很容易观察到较强的分子离子峰 $^{12}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$,比较明显的碎片离子峰 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 、 $^{50}\text{C}_4\text{H}_2^+$ 、 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 及 $^{14}\text{CH}_2^+$ 以及在图中没有标出的强度比较弱的碎片离子峰 C_xH_x^+ ($x = 0, 1, 2, 3$), C_6H_x^+ ($x = 1, 2, 3, 4, 6$)。从该质谱图中明显分辨出了氯元素 ^{35}Cl 、 ^{37}Cl (^{35}Cl 的天然同位素丰度为 100%, ^{37}Cl 的天然同位素丰度为 32.5%^[11])及碳元素 ^{12}C 、 ^{13}C (^{12}C 的天然同位素丰度为 100%, ^{13}C 的天然同位素丰度为 1.1%^[12])构成的离子峰 $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$ ($M^+ = 112$)、 $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}^1\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$ ($M^+ = 113$)和 $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^{37}\text{Cl}^+$ ($M^+ = 114$),在图 2 中右上角的对质量数从 110 到 116 这部分的质谱进行了放大处理。离子峰

$^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}^1\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$ 及 $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^{37}\text{Cl}^+$ 信号强度比 1 : 0.1 : 0.3。M + 1 离子相对或 M + 2 离子相对于 M 离子的信号强度比可由下式给出: $\frac{M+1}{M}$ (或 $\frac{M+2}{M}$) = $\frac{W \times C}{1 - C}$, 在这里, W —— 分子里 C 或 Cl 原子数目, C —— ^{13}C 或 ^{37}Cl 的天然同位素丰度^[12]。由此我们可以计算出 $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$ 、 $^{12}\text{C}_5^{13}\text{C}^1\text{H}_5^{35}\text{Cl}^+$ 及 $^{12}\text{C}_6^1\text{H}_5^{37}\text{Cl}^+$ 信号强度比理论值为 1 : 0.07 : 0.32^[5]。

图 3 是相同的样品浓度, 激光波长分别为 240.5nm、243.5nm 及 248.6nm 时获得的氯苯光电离飞行时间质谱图。染料激光的单脉冲能量输出为 0.35mJ(距激光出口 10cm 处测量)。从图 3 中可以看出, 在这三种不同的激光波长下分子离子峰 $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 及 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 、 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 和 $^{14}\text{CH}_2^+$ 等碎片离子峰的电离效率大不相同。248.6nm 波长处, 各离子的强度都比较大, 此时氯苯样品的电离效率比较高。243.5nm 激光波长处, 各离子的强度较 248.6nm 波长处的离子强度弱, 但这四种离子的相对强度比没有改变: 1 : 0.7 : 0.7 : 0.2。与以上 2 种波长处所获得的质谱比较, 可以明显看出 240.5nm 波长处, 氯苯的电离效率比较低, 从图中仅能看到较明显的分子离子, 其他质量的离子都不是很明显。

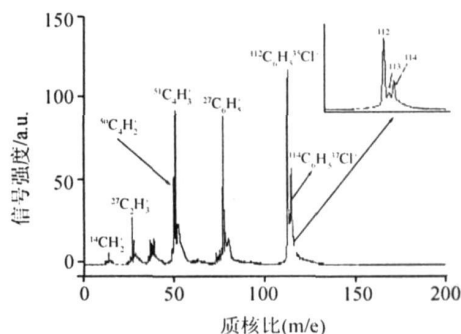


图 2 248.6nm 波长下氯苯光电离的飞行时间质谱图

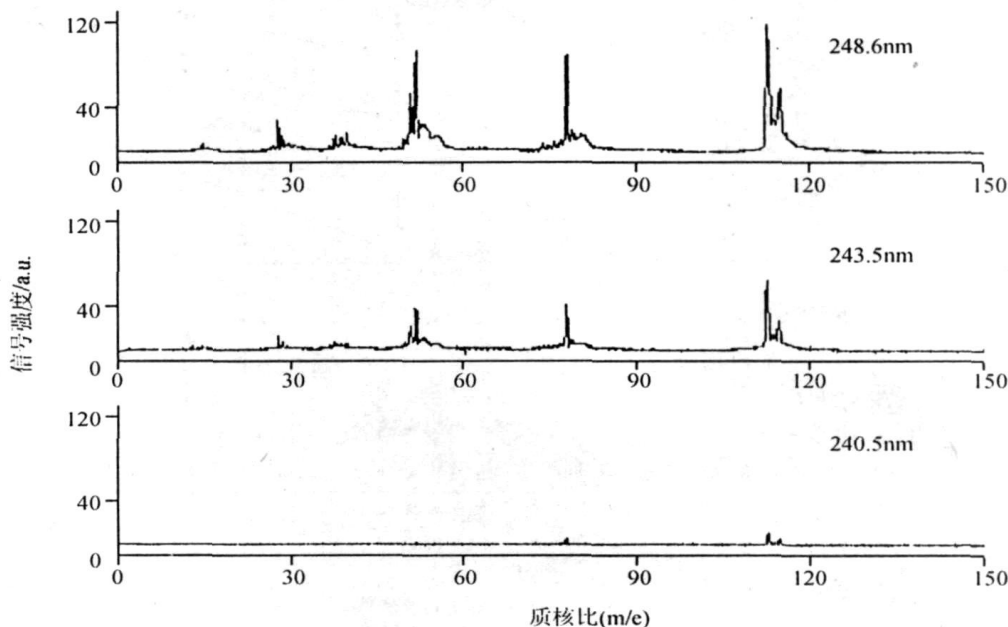


图 3 248.6、243.5、240.5nm 波长处
氯苯光电离的飞行时间质谱图

图 4 给出了超声分子束下氯苯在 240—250nm 波段的分质量光激发谱。氯苯分子的电离势 (IP) 是 9.07eV, 约合 73176cm^{-1} 。从图 4 中可以看出, 在该波长范围内, 仅 248.6nm 处有一很强的峰值。在我们实验范围内, 单光子的能量在 $40000—41667\text{cm}^{-1}$, 要使氯苯电离至少需要吸收两个光子。根据文献可知, 氯苯属于 C_{2v} 点群, $^1B_2(S_1) \leftarrow ^1A_1(S_0)$ 跃迁的带头位于 37050cm^{-1} 。本实验所获得的分质量光谱是来源于氯苯分子 $^1A_1(S_0)$ 基态向 $^1B_2(S_1)$ 激发态共振跃迁, 而后电离产生的。从图 4 中还可以看出碎片离子 C_6H_5^+ 、 C_4H_3^+ 的光激发谱与分子离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 的光激发谱的十分相似,

说明 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^{\ddagger}$ 和 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^{\ddagger}$ 都来源于分子离子 $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 的进一步解离。

多光子电离离子信号强度(P)与多光子跃迁几率成正比,而多光子跃迁几率与激光强度(I)的 n 次方成正比关系: $P = C \times I^n$,其中 C 为比例常数。将上式两边取对数,有 $\ln P = \ln C + n \ln I$ 。可以看出,在 I 和 P 分别为横、纵坐标的双对数坐标系中,信号强度随激光强度的变化关系为一直线,其斜率为 n 定义为多光子电离过程的光强指数,它表征着形成该离子所需要吸收的光子数目。对于非共振的多光过程, n 为样品分子电离所连续吸收的光子数。在 $(n_1 + n_2)$ REMPI 过程中, n 的变化比较复杂。在低光强时, $n = n_1 + n_2$,同非共振 MPI 一样,它反映了分子电离所需要的光子数。在高光强时, n 要减小。这通常是因为光吸收饱和所致。图 5 及图 6 分别为 240.5nm 及 248.6nm 激光波长下分子离子和几种主要碎片离子与激光强度的双对数关系图。

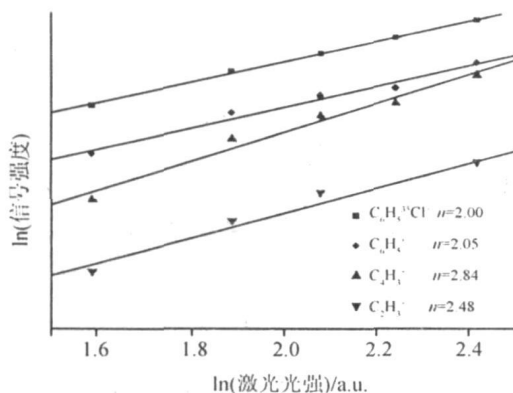


图 5 激光波长为 240.5nm 时激光强度与离子信号的双对数图

从以上两幅图中可以看出,分子离子和碎片离子的信号对激光强度的依赖关系并不相同。从图 5 可以看出:240.5nm 激光波长下分子离子 $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 的光强指数为 2,这表明分子离子是由氯苯分子吸收一个光子跃迁到 $^1\text{B}_2(\text{S}_1)$ 态,然后再吸收一个光子产生的,整个激发、电离过程没有饱和。从图 6 可以看出:248.6nm 激光波长下分子离子 $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 的光强指数为 1.59,这说明在我们的实验条件下 $^1\text{B}_2(\text{S}_1) \leftarrow ^1\text{A}_1(\text{S}_0)$ 跃迁已接近饱和。从图中可以看出在这两种激光波长下,碎片离子 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^{\ddagger}$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^{\ddagger}$ 及 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^{\ddagger}$ 的光强指数均大于分子离子的光强指数

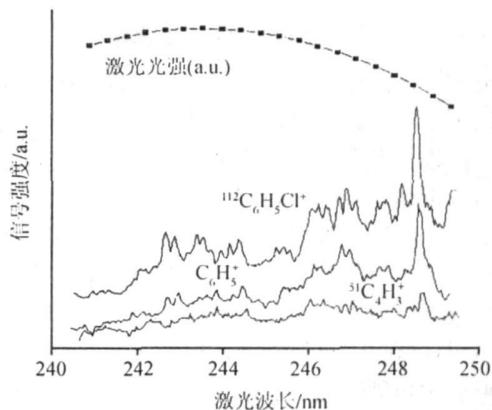


图 4 240—250nm $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 、 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5$ 和 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3$ 的光激发谱 (在谱的上方给出了激光强度随波长的变化)

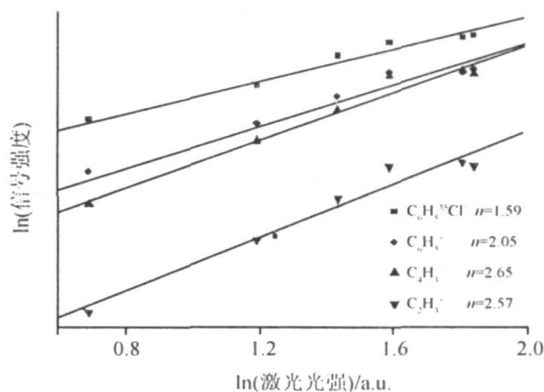


图 6 激光波长为 248.6nm 时激光强度与离子信号的双对数图

表 1 240.5nm 及 248.6nm 激光波长下四种离子的相对产率 (%)

激光光强	$^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$	$^{77}\text{C}_6\text{H}_5^{\ddagger}$	$^{51}\text{C}_4\text{H}_3^{\ddagger}$	$^{27}\text{C}_2\text{H}_3^{\ddagger}$
240.5nm				
1.12mJ	53.8	23.8	18.9	3.5
0.80mJ	54.8	24.4	16.7	4.1
0.49mJ	62.4	24.5	10.1	3.0
0.17mJ	100.0	0	0	0
248.6nm				
0.61mJ	47.2	23.8	24.7	4.3
0.42mJ	53.7	24.1	18.8	3.5
0.20mJ	62.7	23.0	12.7	1.6
0.07mJ	100.0	0	0	0

强指数均大于分子离子的光强指数 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^{\ddagger}$ 、 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^{\ddagger}$ 的光强指数都要比 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^{\ddagger}$ 的光强指数大。

表 1 给出 240.5nm 及 248.6nm 两种激光波长下, $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 、 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 及 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 四种主要离子的相对产率比(以这四种离子强度总和作为总强度做百分比)。可以看出,在这两种激光波长下,仅这四种离子间比较,分子离子 $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 的产率随着激光强度的增大而减少,这说明激光能量增加,将促进分子离子进一步吸收光子从而解离为其它碎片离子。 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 及 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 的产率随着激光能量的增大而增大,结合图 5 及图 6 所给出的光强指数,可以说明这两种碎片离子来源于同一个解离通道,这两种碎片离子来源于分子离子的光解。在一定的光强范围内,光强的变化对 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 的产率几乎没有什么影响,这说明 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 的解离通道与上述两种离子不同。

对以上实验结果我们可以作以下解释。氯苯分子通过(1+1)的共振增强多光子电离过程形成分子离子 $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$,碎片离子 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 、 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 及 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 来源于不同的解离通道。 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 是由分子离子 $^{112}\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}^+$ 进一步吸收光子后快速解离产生的,而 $^{51}\text{C}_4\text{H}_3^+$ 及 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 是由碎片离子 $^{77}\text{C}_6\text{H}_5^+$ 进一步吸收光子成为激发态的离子,然后通过快速的内转换(10^{-11}s)^[13]形成的。

从氯苯的分质量光谱图得知,在 248.6nm 激光波长下氯苯的分光谱信号最强。因此我们对 248.6nm 激光波长下不同浓度的氯代苯进行了分析。图 7 为 248.6nm 激光波长下浓度为 100ppb 的氯的质谱图,图中氯苯的分子离子峰的信号仍然很强,从这可以看出,248.6nm 可以作为氯苯的一个检测波长。

4 结论

本文给出了氯苯在 240—250nm 波段的分质量光谱图,该谱带是 $^1\text{B}_2(\text{S}_1) \leftarrow ^1\text{A}_1(\text{S}_0)$ 的跃迁产生的,带头在 269.82nm 波长处。我们从质谱及分质量光谱两个方面入手对母体离子及主要碎片离子的生成机理进行了探讨。实验研究表明,在该波段范围内氯苯的最佳检测波长为 248.6nm。在该激发波长下,氯苯的探测限能达到到 ppb 量级。这为氯苯与其他多氯苯混合物的检测提供了一定的数据参考。

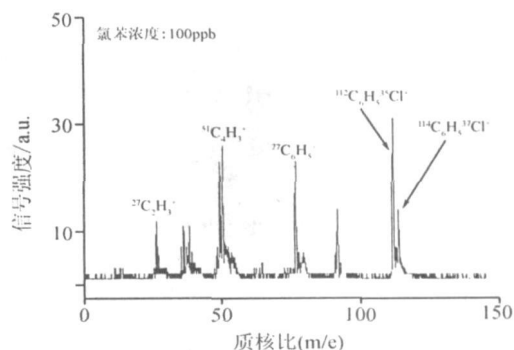


图 7 100ppb 氯苯在 248.6nm 波长下的质谱图

参考文献

- [1] Spomer H, Wollman S H. Analysis of the Near Ultraviolet Absorption Spectrum of Monochlorobenzene[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1941, **9**(11): 816—825.
- [2] Jain Y S, Bist H D. The Out-of-Plane Vibrational Modes of Chlorobenzene in Its Ground and First Singlet Excited States[J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1973, **47**(1): 126—133.
- [3] Bist H D, Sarin V N, Ojha A, Jain Y S. The 2699A Electronic Band System of Chlorobenzene—The In-Plane Vibrational Modes in the Excited State[J]. *Applied Spectroscopy*, 1970, **24**(2): 292—294.
- [4] Heger H J, Boesl U, Zimmermann R, Dorfner R, Kettrup A. On-Line Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Time-of-Flight Laser Mass Spectrometry for Combined Multi-Component-Pattern Analysis and Target-Compound Monitoring: Non-Chlorinated Aromatics and Chlorobenzene in Flue Gases of Combustion Processes[J]. *Eur. Mass Spectrom.*, 1999, **5**(1): 51—57.
- [5] Zimmermann R, Heger H J, Blumenstock M, Dorfner R, Schramm K W, Boesl U, Kettrup A. On-Line Measurement of Chlorobenzene in Waste Incineration Flue Gas as a Surrogate for the Emission of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins/Furans(1-TEQ) Using Mobile Resonance Laser Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry [J]. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, 1999, **13**(5): 307—314.
- [6] Ripoche X, Dimicoli I, Botter R. Resonance-Enhanced Multiphoton Dissociation Spectroscopy of the Forbidden B←X Transition of the Gas Phase Chlorobenzene Cation[J]. *Chemical Physics*, 1988, **124**(2): 305—313.
- [7] Kaune A, Lenoir D, Nikolai U, Kettrup A. Estimation Concentrations of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Dibenzofurans in

the Stack Gas of a Hazardous Waste Incinerator from Concentrations of Chlorinated Benzenes and Biphenyls[J]. *Chemosphere*, 1994, **29**(9—11): 2083—2096.

- [8] Uchimura T, Kanda H, Imasaka T. Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization Mass Spectrometry Using a Two-Color Laser Beam Generated by Stimulated Raman Scattering[J]. *Analytical Sciences*, 2003, **19**(3): 387—389.
- [9] Tonokura K, Nakamura T, Koshi M. Detection of Chlorobenzene Derivatives using Vacuum Ultraviolet Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry[J]. *Analytical Sciences*, 2003, **19**(8): 1109—1113.
- [10] Mühlberger F, Zimmermann R, Kettrup A. A Mobile Mass Spectrometer for Comprehensive on-Line Analysis of Trace and Bulk Components of Complex Gas Mixtures[J]. *Anal. Chem.*, 2001, **73**(15): 3590—3604.
- [11] F. W. 麦克拉弗蒂著. 质谱解析[M]. 王光辉, 姜龙飞, 汪聪慧译. 北京: 化学工业出版社, 1987. 10.
- [12] 阿尔伯托·弗里格里奥(A. Frigerio)著. 质谱法概要[M]. 卞慕唐译. 北京: 化学工业出版社, 1981. 12.
- [13] Nakashima N, Yoshihara K. Role of Hot Molecules Formed by Internal Conversion in UV Single-Photon and Multiphoton Chemistry[J]. *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**(23): 7763—7771.

Study on Resonant Enhanced Multiphoton Ionization of Chlorobenzene in the Range 240—250nm

MA Jing GU Xue-Jun^a

(Department of Electronic Science and Applied Physics, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

^a(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, P. R. China)

Abstract The mass-resolved excited spectra for parent ion and the primary fragmentation ions were firstly obtained by using the resonant-enhanced multiphoton ionization (REMPI) of chlorobenzene in the range of 240—250nm. The dynamic yielding of parent ion and these primary daughter ions were discussed based on the mass-selected spectra and the laser power index of these ions at 240.5nm and 248.6nm and in different laser intensity. It is shown that chlorobenzene molecules firstly absorb one-photon and resonantly excite from $^1A_1(S_0)$ to $^1B_2(S_1)$ and then absorb another photon to produce $^{112}C_6H_5Cl^+$. $^{77}C_6H_5^+$ was produced by the dissociation of parent ion $^{112}C_6H_5Cl^+$. $^{51}C_4H_3^+$ and $^{27}C_2H_3^+$ were produced by ionization and dissociation of parent ion $^{112}C_6H_5Cl^+$. The measurement shows that 248.6nm is the suitable wavelength for ionization of chlorobenzene in this wavelength range. The detection limit of chlorobenzene is ppb level.

Key words Multiphoton Ionization, Chlorobenzene, Time of Flight Mass Spectrum, Mass-Selected Spectra.

过期《光谱实验室》期刊免费赠送启事

本部尚有一些过期(2004, 2005, 2006及以前)的期刊, 凡同行中有需要者均可免费赠送, 但邮费自付, 每6本(不同期)为1个单元, 约重~2.5kg, 收邮费(可用邮票支付)15元, 含挂号费。

有意者来信告知收件人姓名及详细地址, 同时将邮票放在信封中挂号寄来。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095

《光谱实验室》编辑部