

飞行时间质谱仪在线检测多环芳烃

张晓翔¹ 李晓东*¹ 侯可勇² 李海洋² 严密¹ 严建华¹

¹(能源洁净利用国家重点实验室, 浙江大学热能工程研究所, 杭州 310027)

²(中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要 采用实验室自行研制飞行时间质谱仪对二 英常见的关联产物多环芳烃进行了在线检测, 选取二环至四环的多环芳烃芴、菲、蒽、萘、苊进行了测量并分析了仪器检测得到的信号。结果表明, 该仪器对实验选取的多环芳烃具有良好的响应特性, 检测浓度可达到 25 nmol/L (即体积浓度 500 ppbv), 检测结果与实际物质浓度间具有良好的线性关系。使用最小二乘法拟合了浓度和信号强度的线性方程, 实现了 25~ 500 nmol/L (体积浓度 0.5~ 10 ppmv) 之间检测物质浓度的标定, 为进一步发展烟气中的实际多环芳烃测量和浓度标定提供了参考。

关键词 飞行时间质谱仪; 在线检测; 多环芳烃

1 引言

二 英作为废弃物资源化利用过程中危害性最强的一类持久性污染物 (Persistent organic pollutants, POPs) 已受到广泛关注。目前, 对于二 英的检测程序复杂、周期长, 费用昂贵, 是实现全面有效控制二 英排放的最大制约因素。要加强 POPs 的监测必须建立快速、低廉的监测技术和仪器^[1]。目前主要开展了 3 个方向的技术研究: 连续采样检测系统^[2]、在线关联检测系统^[3]和生物检测系统^[4]。其中在线关联检测的方法是利用仪器在线检测二 英的关联物, 然后利用关联关系获得二 英的实时浓度数据^[5], 具有响应迅速、分析过程相对简单的优点, 因此日益受到重视。

目前, 在线关联方法的研究主要围绕飞行时间质谱仪 (Time-of-flight mass spectrometer, TOF-MS) 开展, 较为成熟的技术是采用共振增强多光子电离联合飞行时间质谱技术 (REMP-TOFMS), Heger 等^[6]基于该方法, 采用氯代苯作为二 英毒性当量的实时检测指示物, 对实际焚烧炉排放烟气中的二 英浓度进行了在线检测。Tsytsik 等^[7]采用飞行时间质谱技术和热重分析法, 对实验室条件下进行生活垃圾燃烧产生污染物的控制进行了研究。国内对二 英类物质的检测, 主要应用气相色谱-质谱联用技术, 检测的范围包括塑料产品^[8]、电子电气产品^[9]和其它工业生产及环境检测^[10]等, 这些研究都使用了离线检测的方法。曹磊等^[11]使用 REMPTOFMS 对聚氯乙烯燃烧裂变过程中产生的产物进行了在线检测, 并对检测谱图进行了定性分析。

本研究使用真空紫外光电离/微型正交加速型飞行时间质谱仪, 对与二 英存在关联关系的典型多环芳烃进行了在线检测研究, 改进了仪器的进样系统, 使其能够适应二 英关联有机产物的物化特性, 使用步进注射器和溶解进样的方式实现了被检测物质的定浓度实验, 对选取的多环芳烃检测物的信号进行了线性关系的认证及定量分析, 为烟气中二 英关联产物浓度的实时检测提供了参考方法。

2 实验方法

2.1 仪器与试剂

本研究采用的飞行时间质谱仪是中科院大连化学物理研究所研制的真空紫外光电离/微型正交加速型飞行时间质谱仪 (Vacuum Ultraviolet Photo Ionization/Mini Orthogonal Acceleration Time-of-Flight Mass Spectrometer, VUV-TOFMS), 对有机物进行在线检测, 其结构同文献 [12]。

2009-12-01 收稿; 2010-01-12 接受

本文系国家高科技研究发展计划 (No. 2007AA061302) 和国家高科技研究发展计划 (No. 2007AA06Z336) 资助项目

* E-mail: lxd@emee.zju.edu.cn

有机物分子通过毛细管进入检测系统,使用侧抽保证等速采样,在毛细管进样外部采用金属套均匀加热并用保温套包裹。待检测的物质进入垂直电离区域后通过真空紫外灯(118 nm, 10.6 eV)幅射进行软电离,离子经过整形垂直进入脉冲引出区,仪器采用正交加速的方法,克服了空间分散和初始能量分散引起的分辨率降低^[12]。仪器的其它主要工作参数如下:电离区引出电压:10 V;加速区高压:1100 V;脉冲电压:200 V;无场飞行区的距离:300 mm;MCP高压:4400 V;测量时真空度维持在 $8.0 \times 10^{-4} \sim 2.0 \times 10^{-3}$ 之间;扫描频率:10000次/s。仪器所能检测的最大分子质量数600分辨率可达500。

选取典型多环芳烃为研究对象,包括芴、菲、蒽、萘和芘。研究显示上述多环芳烃与二英的生成总量和毒性当量有一定的关联关系^[14],其中萘和芴显示的关联效果较好^[15],机理性研究也证明这些多环芳烃能够通过De Novo反应生成二英^[16-20]。

2.2 实验方法

由于大部分的PAHs和三氯代以上的PCBz在常温中以固态形式存在,为了获得固定浓度的多环芳烃气流,本实验以正己烷为溶剂,并采用电动步进注射器作为进样工具,将溶解有定量多环芳烃的正己烷以一定速率注射入加热中的石英管中段,在200℃下实现汽化蒸发,由匀速的氮气携带,通入检测仪器进行检测。使用本方法可以实现对已知浓度的检测,由此得到信号强度和实际浓度的关联关系,并最终实现浓度标定。

通过质量的换算得到所检测的多环芳烃浓度,具体计算方式如下: $C_{\text{体积浓度}} = n_{\text{待测物质}} / n_{\text{气体}}$,其中气体的物质质量 $n_{\text{气体}} = V_{\text{气体}} / V_m$,其中 V_m 为加热后的气体摩尔体积,待测有机物的物质质量 $V_{\text{待测物质}} = m_a / M_a$,其中 m_a 加入的待测物质质量, M_a 为该物质的摩尔质量。

每组数据的采样时间为50s。实验开始先采集空白本底样5组。之后将装有有机物溶液的针管安放在步进匀速注射器上,接入石英管侧面的接口,每个浓度进行4次检测,检测时间设定在通入物料后0.5、1.0和1.5min。

3 结果与讨论

3.1 在线测量结果分析

图1为在通入25nmol/L菲5min后的采样信号。由图1可见,仪器对25nmol/L菲具有显著的检测信号,信号强度峰值为15,前后0.02μs的平均信号强度为8,对比背景信号的平均信号强度为2,菲的信号峰周围没有干扰峰,仪器对菲具有良好的响应性。

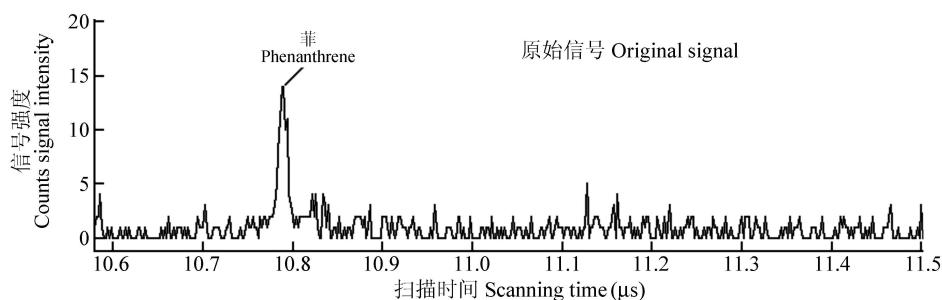


图 1 25 nmol/L浓度菲的检测信号图

Fig 1 Mass spectra of 25 nmol/L phenanthrene

图2为通入25nmol/L芘5min后的采样信号,背景信号的平均强度较高,达到4以上。在原始信号菲的信号峰右侧有一处较明显的背景峰,使用软件对背景信号进行扣除后,该峰被消去,但芘的信号强度受损较严重,平均峰值为5。同时,在主峰值左侧0.018μs处,有另一个侧峰,该侧峰的物质分子量与主峰正好相差1,分析可能为芘发生二次电离后产生的物质。说明仪器采用的电离方式对多环芳烃可能有二次电离的作用,导致侧峰的产生。

图3是500nmol/L芴刚送入石英管时的检测信号图。在高浓度下,仪器对多环芳烃纯物质具有很好的检测效果,响应速度很快。检测物质的信号峰分辨清晰,主信号峰平均强度达到424。

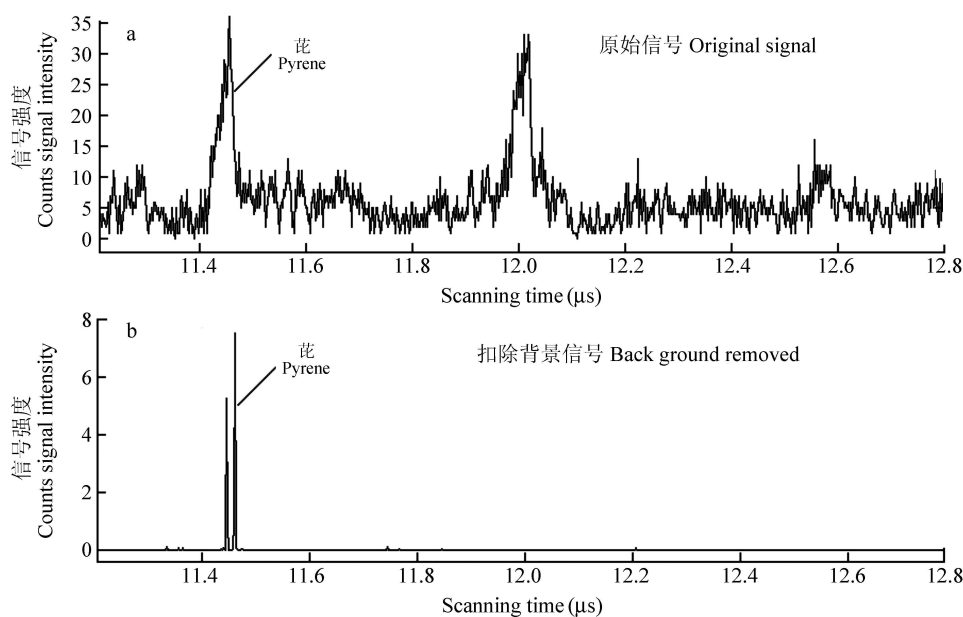


图 2 25 nmol/L 浓度芘的检测原始信号图 (a) 和扣除背景的信号图 (b)

Fig 2 Mass spectra of 25 nmol/L pyrene

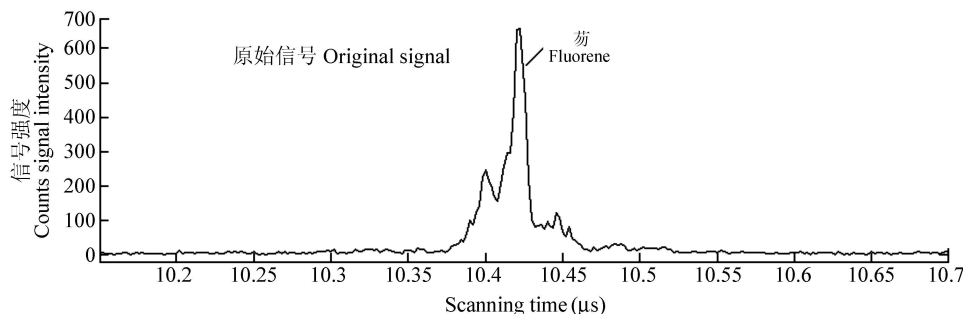


图 3 500 nmol/L 浓度芴的检测信号图

Fig 3 Mass spectra of 500 nmol/L fluorene

3.2 检测结果的线性关系验证

使用飞行时间质谱仪在线检测多环芳烃的浓度, 需要验证检测到的信号值与通入多环芳烃浓度的线性关系。信号强度值取经过数值拟合后的检测主峰峰值为中心点, 前后各 10 ns 为范围进行信号积分。

实验中检测所得到的多环芳烃检测信号强度稳定, 菲 250 nmol/L 浓度下获得的 4 组信号强度分别为: 2057, 2249, 1932 和 2315, 相对标准偏差为 8%, 信号波动在允许的范围之内, 进样系统较为稳定 (表 1)。

表 1 PAHs 在不同环境浓度下的飞行时间质谱仪检测信号强度值 (平均值并取整处理)

Table 1 Signal intensity of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with different concentration levels (mean value)

检测物料 Materials	信号强度值 Signal Intensity				
环境浓度 Concentration level	25 nmol/L	50 nmol/L	100 nmol/L	250 nmol/L	500 nmol/L
菲 Phenanthrene	160	405	873	2139	4342
芴 Fluorene	202	463	1025	2501	4667
蒽 Anthracene	98	258	504	1281	2322
萘 Naphthalene	173	372	790	1988	4072
芘 Pyrene	72	208	413	1083	2493

由表 1 可见, 多环芳烃纯物质在相同的溶解溶剂正己烷中, 其监测强度对浓度的变化存在线性关系, 可以实时反映在线测量中的有机物浓度变化。

3.3 多环芳烃浓度标定

由于获得的实验数据有很好的线性特征,因此采用线性拟合方程结合已获得的浓度(X , 单位 nmol/L)和信号强度(Y)对芘、菲、萘、蒽和葱进行浓度标定。本研究采用最小二乘法对数据进行拟合(表 2)。

可以看出,拟合的线性方程有很好的线性关系,在 25 nmol/L 到 500 nmol/L 的浓度范围内,可以使用拟合后的公式和测得的累积信号强度,来推算单种多环芳烃在通入气体中的浓度。随着研究的深入和仪器性能的进一步提高,可以建立更大范围的浓度数据库,从而获得更加精确的拟合公式,实现烟气中多环芳烃浓度的在线检测。

表 2 拟合线性方程

Table 2 Regression equation and R^2

	拟合公式 Regression equation	调整决定系数 R^2 Adjust R square
菲 Phenanthrene	$Y = -35.6 + 8.75X$	0.9998
芘 Fluorene	$Y = 34.8 + 9.39X$	0.9974
蒽 Anthracene	$Y = 28.8 + 4.67X$	0.9956
萘 Naphthalene	$Y = -37.6 + 8.2X$	0.9999
芘 Pyrene	$Y = -81.5 + 5.1X$	0.9952

References

- LIGuo-Gang(李国刚), LIHong-Li(李红莉). *Environmental Monitoring In China*(中国环境监测), **2004**, 20(004): 53~60
- Lee C W, Tabor D G, Cowen K A. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, **2008**, 10(1): 38~45
- Zimmermann R, Heger H J, Blumentstock M, Dorfner R, Schramm K W, Boesl U, Kettner A. *Rapid Communication In Mass Spectrometry*, **1999**, 13(5): 307~314
- Sun X, Li E, Wang Y J, Li Y R, Su Y H, Li Y Y, Yan H, Xu S Q. *Toxicological Sciences*, **2004**, 80(1): 49~53
- WANG Cheng-Zhi(王承智), HU Xiao-Min(胡筱敏), SHI Rong(石荣), QI Guo-Shu(祁国恕), LI Rui(李锐). *China Safety Science Journal*(中国安全科学学报), **2006**, 16(005): 135~140
- Heger H J, Zimmermann R, Dorfner R, Beckmann M, Griebel H, Kettner A, Boesl U. *Anal. Chem.*, **1999**, 71(1): 46~57
- Tsytsk P, Czech J, Carleer R, Reggers G, Buekens A. *Chemosphere*, **2008**, 73(1): 113~119
- LI Wei(李玮), LU Chun-Shan(卢春山), LI Kang(李康), HAN Li-Ming(韩里明), ZHAO Kai(赵凯). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2009**, 37(9): 1319~1323
- WU Hu-Qin(吴惠勤), HUANG Xiao-Lan(黄晓兰), HUANG Fang(黄芳), LIN Xiao-Shan(林晓珊). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2007**, 35(03): 325~329
- BOO Zh-Cheng(包志成), WANG Ke-O(王克欧), KANG Jun-Xing(康君行), ZHAO Li-Wen(赵立文). *Environmental Chemistry*(环境化学), **1995**, 14(04): 317~321
- CAO Lei(曹磊), Ralf Zimmermann, Antonius Kettner, WANG Hai-Zhou(王海舟). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2004**, 32(06): 699~704
- CUI Hua-Peng(崔华鹏), HOU Ke-Yong(侯可勇), WU Qing-Hao(吴庆浩), HUA Lei(华磊), CHEN Ping(陈平), JU Bang-Yu(鞠帮玉), LI Lin(李林), WANG Zhen-Xin(王祯鑫), LI Jing-Hua(李京华), LI Hai-Yang(李海洋). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2010**, 38(5): 760~764
- HOU Ke-Yong(侯可勇), DONG Can(董璨), ZHANG Na-Zhen(张娜珍), XU Xi-Ming(徐秀明), WANG Jun-De(王俊德), YAO Lian(姚琏), CHAI Zh-Ping(柴志平), LI Hai-Yang(李海洋). *Chinese J. Anal. Chem.*(分析化学), **2006**, 34(12): 1807~1812
- Lavrie E D, Konnov A A, De Ruyck J. *Waste Management*, **2005**, 25(7): 755~765
- YN Xue-Feng(尹雪峰), LI Xiao-Dong(李晓东), LUO Jian-Song(罗建松), LU Sheng-yong(陆胜勇), GU Yue-Ling(谷月玲), YAN Jian-Hua(严建华), NIMing-Jiang(倪明江), CEN Ke-Fa(岑可法). *Journal of Combustion Science and Technology*(燃烧科学与技术), **2008**, 14(005): 436~440
- Weber R, Iino F, Inagawa T, Takeuchi M, Sakurai T, Sadakata M. *Chemosphere*, **2001**, 44(6): 1429~1438
- Schoonenboom M H, Olie K. *Environmental Science & Technology*, **1995**, 29(8): 2005~2009
- Ryu J Y, Choi K C, Mulholland J A. *Chemosphere*, **2006**, 65(9): 1526~1536
- Fullana A, Sidhu S S. *J. Anal. Applied Pyrol.*, **2005**, 74(1-2): 479~485
- Stieglitz L, Bautz H, Roth W, Zwick G. *Chemosphere*, **1997**, 34(5-7): 1083~1090

On-line Monitoring of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Using Time-of-Flight Mass Spectrometer

ZHANG Xiao-Xiang¹, LI Xiao-Dong¹, HOU Ke-Yong², LI Hai-Yang², YAN Mi¹, YAN Jian-Hua¹

¹(State Key Laboratory of Clean Energy Utilizing, Institute for Thermal Power Engineering,

Zhejiang University, Hangzhou 310027)

²(Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Sciences Dalian 116023)

Abstract Time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS) was utilized for monitoring typical polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) which are important correlation compounds of polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs). Fluorene, phenanthrene, anthracene, naphthalene and pyrene were measured in certain concentration. The signals were analyzed to assess the performance of the instrument to detect correlation compounds. Experimental results showed that TOF-MS has a good response capability to the tested PAHs. The limit of detection could reach 25×10^{-9} mol/L (volume concentration is 500 part-per-billion level (ppbv)). The signal intensity showed a good linear relation with real concentration levels. The mass calibration from 25×10^{-9} mol/L to 500×10^{-9} mol/L (volume concentration from 0.5 to 10 ppmv (volume concentration of part-per-million level)) was carried out preliminarily by fitting between on-line test signal intensity and concentration using the method of least square. The results supplied a feasibility to investigate the on-line monitoring method of PAHs in flue gas.

Keywords Time-of-flight mass spectrometer; On-line monitoring; Polycyclic aromatic hydrocarbons

(Received 1 December 2009; accepted 12 January 2010)

第三届全国生命分析化学学术报告与研讨会通知 (第二轮)

(2010年 8月 19~ 22日, 北京)

由国家自然科学基金委员会化学科学部主办, 北京大学、清华大学和中国科学院化学研究所共同承办的“第三届全国生命分析化学学术报告与研讨会”将于 2010年 8月 19~ 22日在北京大学召开。本次会议除有关学术报告外, 还设立几个生命分析化学重大学术问题主题讨论会, 包括院士论坛、前沿论坛、青年学者论坛、海外学者论坛和技术论坛。

会议所涉及的问题: (1)生命分析样品处理方法, (2)生物及环境复杂样品分析, (3)组学分析方法, (4)单细胞、单分子及极端环境样品分析, (5)临床、医药与法庭分析, (6)化学生物学分析方法, (7)生物成像分析, (8)新仪器与新技术, (9)食品、药品安全及突发公共事件应对。有意参会的各方代表请尽快报名并将回执和论文摘要通过会议网站或者通过 E-mail 邮件方式直接发送给会议联系人。

报名回执和论文摘要提交截止日期: 2010年 6月 30日 (以收到邮件为准)。

报到日期: 2010年 8月 19日全天, 地点: 北京大学中关村新园 会场: 北京大学百年纪念讲堂和第二教学楼

参会费用: 会议交通和食宿自理; 会议注册费: 普通代表 500元/人, 学生 300元/人 (凭有效学生证或研究生证)。请务必于 2010年 6月 30日前上网登记注册并登记住房。建议注册费通过网上平台提前支付 (截至日期 2010年 7月 31日), 平台地址如下: http://www1.beijing.com.cn/user/meeting/meeting_payorder.jsp?mer_id=3998

此次会议将开辟相当规模的仪器及相关展览, 热忱欢迎相关仪器厂商及化学试剂公司报名参展。

会议网站: <http://www.chem.pku.edu.cn/snfxhx/paper/>

联系人: 刘虎威 (hwli@pku.edu.cn, 010-62754976); 邵元华 (yhshao@pku.edu.cn, 010-62759394);

朱志伟 (zwzhu@pku.edu.cn, 010-62757953)