



基于同步辐射光电离质谱的燃烧与能源研究新方法

贾良元, 周忠岳, 李玉阳, 杨玖重, 齐飞*

国家同步辐射实验室; 中国科学技术大学, 合肥 230029

*通讯作者, E-mail: fqi@ustc.edu.cn

收稿日期: 2013-07-26; 接受日期: 2013-08-22; 网络版发表日期: 2013-11-08

doi: 10.1360/032013-246

摘要 化石燃料为当今世界提供了超过 80% 的能源, 其大量消耗所引起的能源危机和环境问题已成为全球关注的热点问题. 解决此问题的关键在于深入理解燃烧和能源转化过程中的化学反应机理, 进而从本质上探寻提高燃烧效率与减少污染物排放的方法. 本文回顾了本课题组近年来发展的多种基于同步辐射光电离质谱技术的新方法和新装置, 及其在燃烧与能源研究中的应用, 并对未来可以发展的新方法和新方向进行了展望.

关键词

同步辐射真空紫外光电离质谱
新方法新装置
燃烧化学
能源转化中热化学过程

1 引言

随着人们对能源需求的迅速增长, 传统的化石能源不仅日益消耗殆尽, 而且带来了严重的环境问题. 如何高效清洁地利用传统化石能源并同时开发经济可行的新型替代燃料是全球面临的共同问题, 解决此问题需要深入了解燃料燃烧过程中复杂的化学反应机理. 然而, 无论是传统的化石能源还是新兴的生物质燃料, 其组分和燃烧过程均极为复杂, 对燃烧物种的全面检测是燃烧学科的历史性和世界性难题. 传统的光谱、色谱和质谱等诊断方法在面对燃烧产物中活泼物种的在线检测以及同分异构体的鉴别等难点问题, 仅能对其中特定种类的燃烧物种进行检测, 难以进行深入的分析, 均存在着各自的局限性^[1, 2]. 无法获得燃烧反应过程中物种的全面信息, 使得燃烧反应动力学和能源动力系统燃烧数值模拟研究的发展受到严重阻碍. 针对燃烧化学和能源转化中的诊断难题, 本课题组近年来发展了多种基于同步辐射光电离质谱技术的新方法和新装置. 本文

将对其进行全面的总结及详细的介绍.

2 同步辐射真空紫外光电离质谱技术概况

2.1 同步辐射真空紫外光的产生与特点

真空紫外(VUV)光由于在大气环境中极易被空气吸收, 因而只能在真空中才能存在和传播. 与其他波段的光谱相比, VUV 光的研究和应用开展得较晚. 到 19 世纪, VUV 光谱区的研究工作仍主要集中于原子光谱, 其原因除了真空装置和 VUV 透明材料使用等技术上的困难外, 更重要的是, 自然条件下难以产生或传播 VUV 光.

常规的 VUV 光源主要包括 VUV 放电灯和相干激光, 它们可以在不同条件下获得某个波段的 VUV 光. 这些常规光源的出现为 VUV 光的应用提供强有力的工具, 但其缺陷也显而易见, 如一种特定稀有气体在 VUV 区一般仅能获得 50 nm 以内波长范围的线光谱^[3, 4], 相干激光虽可以产生更宽波段的 VUV 光,

但波段范围仍然有限, 很多研究领域需要能量范围更宽和亮度更高的光源。

同步辐射是由速度接近光速的带电粒子在磁场中沿弧形轨道运动时所释放出的电磁辐射, 其产生的同步辐射光波长范围可连续覆盖红外、可见、紫外和 X 射线光波段。尤其在 VUV 波段, 其具有准直性好、连续可调及高亮度等优异性能, 因而为许多领域的科学研究提供了新的契机, 与之相关的实验方法发展也日新月异。其中, 将同步辐射真空紫外(SVUV)光引入质谱仪作为离子源是其应用的典型代表。

2.2 同步辐射光电离质谱技术的发展

近年来, 质谱技术已广泛地应用于我们的日常生活和科学研究中, 如食品安全、环境监测、生命科学、能源转化和载人航天等^[5, 6]。质谱法中一个非常关键的技术是如何将不带电的原子或分子电离成离子, 并在电场或磁场的作用下区分其质荷比。因而离子化方法的选择对于质谱技术至关重要。

传统的电子轰击电离(EI)技术因简单稳定等特性, 自问世以来被广泛应用于多个领域, 但其常采用的电子束为 70 eV, 能量远高于大多数有机分子的阈值电离能(6~14 eV)和碎片出现势(一般小于 20 eV), 因而产生大量的碎片离子峰。而目前常用的一些软电离方法, 如电喷雾电离(ESI)、大气压化学电离(APCI)、大气压光电离(APPI)等均无法同时覆盖极性与非极性、大质量与小质量的化合物分子。

单光子电离(SPI)技术是利用 VUV 光将中性物质光电离而获得离子的一种软电离技术。由于大部分原子和分子的电离能在 VUV 波段, 因此仅需要一个 VUV 光子即可将其电离, 故称之为 VUV 单光子电离^[2]。SPI 法不产生或很少产生碎片离子, 因而可以根据其分子量来实现不同物种的分析和检测^[7]。国内外常用的 SPI 源有激光光源、VUV 放电灯源和同步辐射光源。目前, 国际上较多课题组^[8, 11]利用激光单光子电离技术, 但激光倍频产生的 VUV 光波长难以调节或调节范围有限, 故应用受到限制。真空紫外放电灯虽可以通过更换不同的放电气体来改变 VUV 光波长, 但光源发散度较大且光通量和能量分辨往往不够理想。

鉴于同步辐射光在 VUV 波段的优异性能, 将同步辐射真空紫外光电离(SVUV-PI)技术和质谱技术相结合具有如下的独特优点: (1) 高亮度且发散度小的

SVUV 光可以显著提高质谱灵敏度; (2) 宽波段的 SVUV 光大大拓展了光电离质谱的应用范围; (3) 能量连续可调的 SVUV 光可根据样品需要设定光子能量, 得到没有碎片峰的光电离质谱图; (4) 通过改变 SVUV 光子能量, 可以在线区分物种的同分异构体。近年来的实践证明, SVUV-PIMS 在研究燃烧化学和能源转化等复杂体系时具有其他方法无可比拟的优越性, 下面将予以详述。

3 SVUV-PI 技术结合分子束质谱在燃烧化学中的应用

燃烧中间体由自由基、活泼中间体、同分异构体及大分子多环芳烃等多种不同类型的燃烧物种构成。对燃烧微观结构的认识离不开燃烧诊断技术的发展, 而传统的光谱、色谱和质谱均无法全面检测燃烧物种。鉴于 SVUV-PI 技术的优点, Qi 等^[1, 12]从 2003 年开始, 开展了基于 SVUV-PI 技术的燃烧化学研究。SVUV-PI 技术可以克服 EI 和激光光电离技术的缺点, 将其与分子束质谱(MBMS)结合起来, 可广泛探测燃烧物种, 尤其是自由基、同分异构体和多环芳烃(PAH)等各种中间体, 是一种非常适用于燃烧研究的新方法。下面以燃烧化学研究为例, 介绍基于 SVUV-PI-MBMS 技术的新方法和新装置。

3.1 流动反应器热解装置

流动管反应器是燃烧化学研究中一种比较常用的气液燃料热解反应器, 而对于热解产物的探测, 前人多采用色谱法和传统的质谱法^[13, 14]。色谱法的优点是灵敏度高、定量准确且可准确区分热解产物中的同分异构体, 但热解产物中活性的自由基和中间体在狭长的色谱柱中完全淬灭; 传统的质谱法则往往由于无法找到合适的电离方法而难以全面检测热解物种。例如, Shukla 等^[14]曾利用其自行搭建的 VUV-SPI-TOFMS 装置来探测甲苯热解产物中的多环芳烃, 但其所使用的 118 nm 波长的激光无法电离具有更高电离能的物种。因此, 色谱法和传统的质谱法在研究燃烧反应动力学中的表现均不够理想。为此, 本课题组^[15~20]将 SVUV-PI-MBMS 法应用于气液燃料的流动反应器热解研究, 利用同步辐射光宽能量范围和分子束取样的优点实现对热解产物的在线分析和全面检测。

同步辐射流动反应器热解实验装置如图 1 所示, 其由热解腔、差分腔、光电离腔和飞行时间质谱仪 4 部分组成. 实验中, 将气态燃料或气化后的液态燃料与 Ar 混合后通入位于热解室内被热解炉加热的刚玉流动管中; 产生的热解产物被石英喷嘴取样进入差分室; 形成的超声分子束再经过镍制漏勺(skimmer)后到达光电离室, 并在其中的电离区与同步辐射光相交而被电离, 产生的离子信号由自制的反射式飞行时间质谱仪(RTOF-MS)探测. 实验中有两种实验模式: (1) 固定加热温度, 改变光子能量, 测量每种热解物种的光电离效率(PIE)谱, 从而获得热解物种的电离能(IE)信息, 以确定其分子结构; (2) 固定光子能量, 改变加热温度, 得到燃料的初始分解温度、耗尽温度、各产物的初始生成温度、中间物的峰值温度以及各热解物种的浓度随温度的变化曲线.

实验中, 利用一根热电偶在流动管外的加热区中部位置监测热解炉的温度(T_{out}). 实验后, 利用另一根热电偶测量相应的管内温度(T_{in})分布曲线, 并建立 T_{out} 和 T_{in} 之间的关系, 从而推导出实验中所有实验温度点下的管内温度分布曲线, 其最高值以 T_{max} 命名. 利用管内温度分布曲线和出口压力可以推导出管内的压力分布情况, 从而为反应动力学模拟工作提供温度和压力参数.

本装置早期的实验工作主要在低压条件下进行, 对芳烃^[16, 21, 22]、烷烃^[23]、烯烃^[15]、环烷烃^[24]和醇类^[17, 25]

等多种类型燃料的低压热解开展了实验研究, 帮助发展了相关燃料的低压热解模型. 低压条件下滞留时间短、气体密度低、分子间碰撞反应弱, 有利于探测自由基、烯醇等活性物种. 例如, 本课题组^[19]在 30 Torr 条件下的四氢萘热解中检测到了甲基(CH_3)、炔丙基(C_3H_3)、烯丙基(aC_3H_5)、环戊二烯基(C_5H_5)、苄基($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$)和茚基(C_9H_7)等自由基. 这些自由基的摩尔分数一般在 10^{-5} ~ 10^{-4} 量级. 值得一提的是, 流动管热解中自由基的浓度随压力改变产生剧烈的变化, 例如, 5 Torr 实验条件下的自由基浓度比 30 Torr 条件下高近一个量级, 而当压力升高到 80 Torr, 许多自由基因浓度太低而难以检测. 这主要是因为低压条件下滞留时间较短以及分子密度较低, 热解产生的自由基有较大一部分尚未进行后续反应. 除自由基外, 此流动反应热解装置还可对一些不稳定的物种进行探测. 烯醇类分子其羟基直接与碳碳双键相连的, 这种结构非常容易进行异构化并转变为醛酮类物种, 因此, 传统的取样手段难以对这些物种进行探测. 而在丁醇的热解中^[26], 同步辐射流动管反应装置成功地探测到乙烯醇、丙烯醇、丁烯醇等不同的烯醇类物种, 为烯醇子机理的发展提供了有用的实验数据.

3.2 射流搅拌反应器低温氧化实验装置

自燃是指可燃物在没有外部火花、火焰等火源的作用下, 因受热或自身发热并蓄热所产生的自行燃

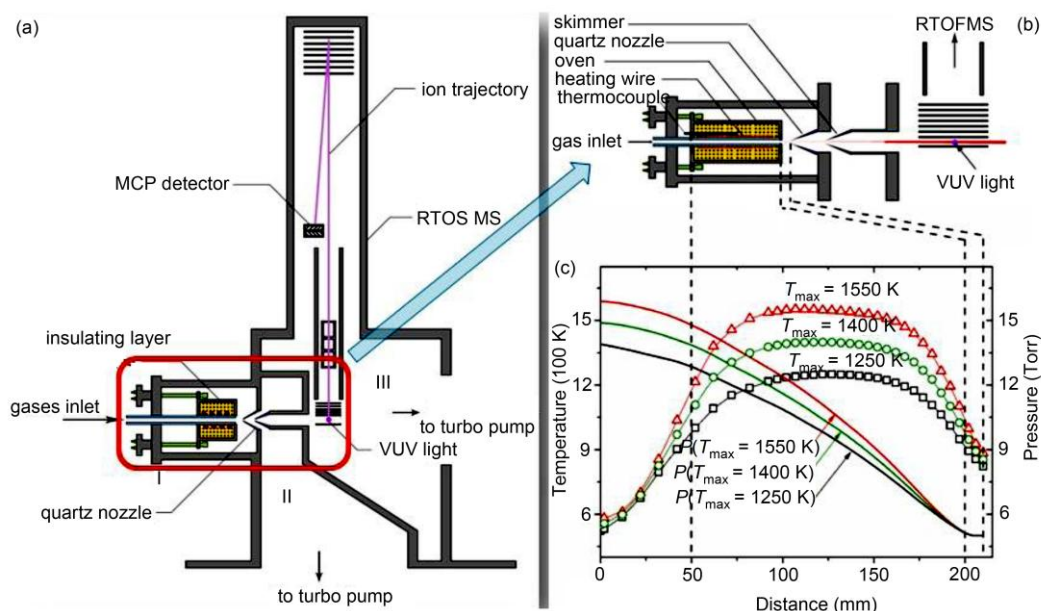


图 1 (a) 同步辐射流动反应器热解实验装置; (b) 热解炉局部放大图; (c) 流动管内的温度和压力分布曲线^[15]

烧, 是一种受低温氧化机理控制的过程, 也是内燃机的主要点火方式之一. 此外, 氧化过程对石油化工的安全也造成了一定威胁. 因此, 对碳氢化合物低温氧化机理的认识有助于合理地利用自燃现象, 对于内燃机设计和石油化工安全等实用领域意义重大. 射流搅拌反应器可以模拟自燃温度前后的工况, 是研究碳氢化合物低温氧化的最佳实验平台之一.

为了检测低温氧化过程中的活泼中间体, Battin-Leclerc 等^[27]将 SVUV-PI-MBMS 方法应用于碳氢燃料的射流搅拌反应器(JSR)低温氧化研究, 利用分子束取样技术实现了对氧化物种的在线分析, 实验平台如图 2 所示. 实验中所使用的装置主要包括一个石英制成的射流搅拌反应器以及 SVUV-PI-MBMS 系统. JSR 中部有 4 个孔径为 $50\ \mu\text{m}$ 的喷嘴, 燃料/ O_2 /Ar 的混合物经过 4 个喷嘴后形成射流, 然后均匀混合. 在反应器的侧面有一个熔融而成的孔径为 $50\ \mu\text{m}$ 的石英喷嘴, 对反应产物进行取样. 取样后经过镍制漏勺形成超声分子束, 并到达光电离室(II), 中性分子被同步辐射光电离成离子后由 RTOF-MS 进行探测. 实验中有 3 种实验模式: (1) 固定反应温度和停留时间, 改变光子能量, 得到产物随能量变化的谱图, 即光电离效率(PIE)谱, 从而获得其 IE 信息, 以帮助鉴别其分子结构; (2) 固定光子能量和停留时间, 改变反应器温度, 得到燃料和产物随温度变化的分布; (3) 在保持光子能量和反应器温度不变的情况下改变滞留时间, 可以获得低温氧化产物浓度随滞留时间的变化曲线. 实验过程中, 可以调节燃料和 O_2 的比例, 实现贫氧和富氧条件下的低温氧化, 为模型的验证提供详实的实验数据.

将上述 SVUV-PI-MBMS 与射流搅拌反应器结合, 可以模拟发动机的点火过程. 得益于分子束取样可以“冻结”活泼中间体的特性和同步辐射强大的物种鉴别能力, 本课题组^[27]在丁烷低温氧化过程中探测到了多种烷基过氧化物和羰基过氧化物(图 3), 如过氧甲烷(m/z 48, CH_3OOH)、过氧乙烷(m/z 62, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOH}$)、过氧丁烷(m/z 90, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OOH}$)、C4 羰基过氧化物(m/z 104, $\text{OC}_4\text{H}_7\text{OOH}$)等, 首次在实验上验证了碳氢化合物低温氧化机理中广泛应用 20 余年的重要假定. 此外, 本课题组^[28]进一步研究了其他烷烃的低温氧化, 结合实验测量的过氧化物浓度分布曲线对所发展的低温氧化模型进行了验证, 以求逐步理清低温氧化过程中过氧化物的形成机理.

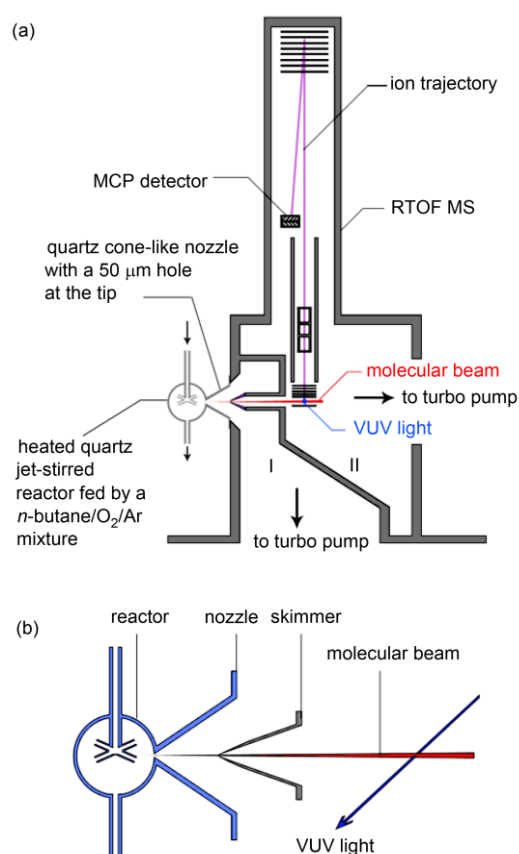


图 2 常压射流搅拌反应器低温氧化实验平台示意图. (a) 总体示意图; (b) 取样分析系统结构图^[27]

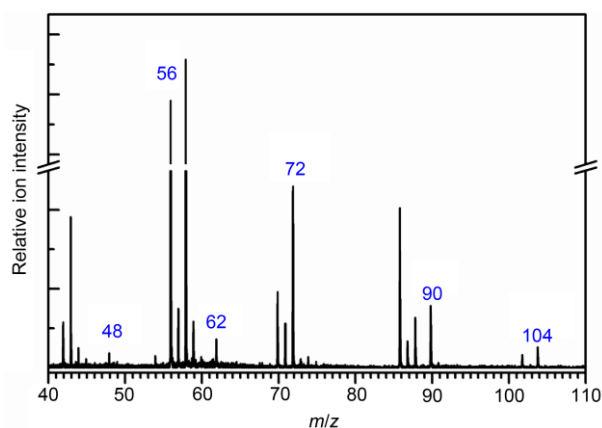


图 3 590 K 条件下, 正丁烷低温氧化产物在 10 eV 光子能量下的质谱图^[27]

SVUV-PI-MBMS 技术在射流搅拌反应器中的成功应用是揭示过氧化物存在及其浓度随温度变化趋势的关键, 这将从根本上推动碳氢化合物低温氧化机理

的研究, 揭开“星星之火, 可以燎原”的秘密, 为实用领域提供更加详细、精确的理论指导。

3.3 同轴扩散火焰实验装置

层流扩散火焰是一种主要受扩散传质过程控制的火焰, 燃烧的剧烈化学反应过程主要发生在燃料和空气接触的火焰面上。相比层流预混火焰, 扩散火焰更加接近真实的燃烧过程, 且燃烧过程中更容易形成 PAH 和碳烟(soot)。因此, 对层流扩散火焰进行定性和定量的实验研究, 结合理论计算模拟, 能很好地揭示出传热、传质和化学反应等过程在燃料燃烧和燃烧污染物形成过程中的相互影响, 并能准确地推断出燃烧污染物的形成机制。

目前, 国际上普遍利用激光诱导炽光(LII)法对碳烟进行测量^[29, 30], 但这种方法只能探测到颗粒物粒径的大小, 无法确定其化学成分。早期对层流扩散火焰的检测一直使用激光单光子电离质谱, 但其物种的鉴别能力和定量的准确性均受到激光波长的制约^[31, 32], 导致在 PAH 和碳烟之间存在实验测量的空白区域。鉴于 SVUV-PIMS 技术的强大功能, Jin 等^[33]将其结合至层流扩散火焰实验平台, 利用 SVUV 光能量连续可调的优势和物种电离能的性质, 实现了对火焰中多种中间产物, 尤其是几种重要的 PAH 前躯体的结构鉴定和燃烧产物的定量分析。

同步辐射同轴扩散火焰实验平台的示意图如图 4 所示, 其中火焰炉的主体部分为同轴的两根圆管。

实验时, 将燃料、Ar 和 N₂ 混合后通入内管, 压缩空气通入外管, 点燃后即可形成同轴扩散火焰。燃烧炉由步进马达带动, 可沿轴向和径向位置二维移动, 从而改变石英取样探针在火焰中的位置。取样后的火焰物种经过差分室传输到光电离室并被同步辐射光电离, 产生的离子信号由 RTOF-MS 探测。实验模式如下: (1) 固定火焰炉的位置, 改变光子能量, 测量各火焰物种的 PIE 谱, 进而获得火焰物种的 IE 信息, 以确定其分子结构; (2) 固定光子能量, 改变火焰炉的位置, 得到火焰物种浓度在空间中的变化曲线^[33]。

在对丁醇同分异构体掺混甲烷层流扩散火焰的实验研究中, Jin 等^[33]测量了燃烧中间产物沿火焰中心轴方向的摩尔分数。结合反应路径分析, 揭示出燃料的燃烧分解过程、苯及 PAH 的生长机制。研究显示, C₃ 系列中间体, 尤其是 C₃H₃ 和 C₃H₄ 物种的反应对于苯的形成起着决定性的作用, 同时, PAH 的生长主要通过 C₂ 和 C₃ 系列的小分子与苯基、苄基等自由基的加成反应实现。此外, Jin 等^[33]还研究了丁醇燃料和烷烃燃料燃烧中间产物和污染物形成过程的相互作用, 并比较了 4 种丁醇同分异构体由于分子结构之间的差异对苯及 PAH 形成的影响。

通过对层流扩散火焰的数值模拟, 可以找到对火焰中 PAH、碳烟及其前躯体的形成起关键作用的反应, 从而更加准确地构建其形成机理。在甲烷扩散火焰中^[34], Cuoci 等^[35]使用 laminarSmoke 软件对不同燃烧条件下的甲烷层流扩散火焰进行数值模拟, 模

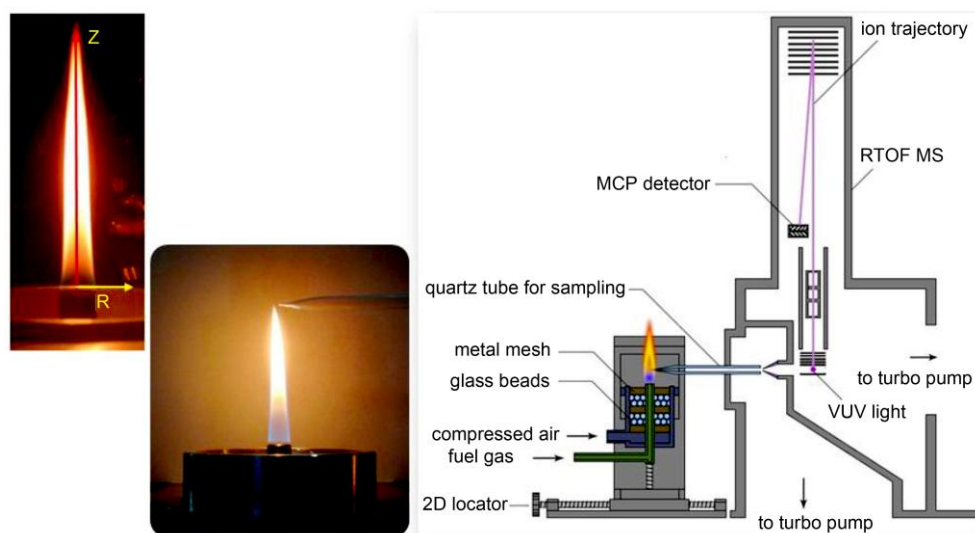


图 4 同步辐射同轴扩散火焰实验平台示意图^[33]

拟的对象是苯及 PAH 的生成机理. 通过对火焰中间产物的生成速率分析指出, C3 物种的加成反应是苯生成的主要路径, 而乙炔对于 PAH 的生长起了关键作用.

3.4 层流预混火焰装置

层流预混火焰由于具有火焰结构简单、稳定性优异、当量稳定等优点, 是燃烧化学研究中最早也是最常用的燃烧反应体系, 为验证燃烧动力学模型提供了理想的手段^[1].

目前, 国际上层流预混火焰化学结构研究多采用低压($P < 1$ atm)实验装置开展. 低压实验的优点在于火焰化学结构完整、反应区宽广、便于探测重要的链式反应载体——自由基和活泼的中间体等, 是很好的用于燃烧化学研究的模型体系. 2002 年, 美国科学家在劳伦斯伯克利国家实验室先进光源(ALS)上建设了首台用于研究低压层流预混火焰的同步辐射燃烧实验站^[36]. 2003 年, Qi 等^[37]在中国科学技术大学国家同步辐射实验室(NSRL)建立了世界上第二台用于研究低压层流预混火焰的同步辐射燃烧实验站.

图 5(a)展示了 NSRL 中同步辐射低压层流预混实验装置的示意图, 此装置主要由燃烧室(I)、差分室(II)、电离室(III)及自制的反射式飞行时间质谱组成. 燃烧室中装有 Mckenna 燃烧炉. 由计算机控制的步进马达可以带动燃烧炉轴线方向前后运动, 从而完成对燃烧炉轴向上各个位置的火焰物质取样. 取样

后的火焰物质经过石英喷嘴和镍制漏斗形成超声分子束, 然后进入电离室被飞行时间质谱探测. 气体样品流量由质量流量控制计精确控制, 气态样品混合后直接通入燃烧炉中, 液体样品则由微进样泵注入气化装置, 气化后用 Ar 作为载气将气化后的样品送入燃烧炉中.

近年来的实践证明, SVUV-PI 技术结合 MBMS 可以对燃烧过程中起关键作用的中间体、自由基及各种芳香烃等进行全面探测, 因而在研究低压层流预混火焰时具有无可比拟的优越性, 现已取得了许多重要的实验结果^[1, 12], 主要包括: (1) 烯醇(enols)的发现^[39]. 烯醇是一类化学性质非常活泼的物种, 德国科学家早在 1880 年便预言, 烯醇可能是碳氢燃料氧化的中间体, 但之后的一个多世纪中, 研究者均无法利用传统燃烧诊断方法在燃烧中探测到烯醇. 基于 SVUV-PI-MBMS 法独特的分辨同分异构体能力, Qi 等^[39]与美国、德国合作者分别利用合肥 NSRL 和美国 ALS 的低压层流预混火焰装置对 14 种燃烧的近 30 个火焰进行了研究, 首次在火焰中发现了烯醇的存在. 其中, 美国 ALS 装置由于受到仪器灵敏度的限制, 仅检测到了两种简单的烯醇——乙烯醇和丙烯醇. 而在合肥的装置中不仅检测到了信号更强的乙烯醇和丙烯醇, 还发现分子量更大的丁烯醇, 近年来更是检测到了更大的戊烯醇, 证明烯醇家族是一类广泛存在的燃烧中间体. 该发现有助于进一步研究烯醇在燃烧过程中所起的作用, 并对碳氢化合物氧

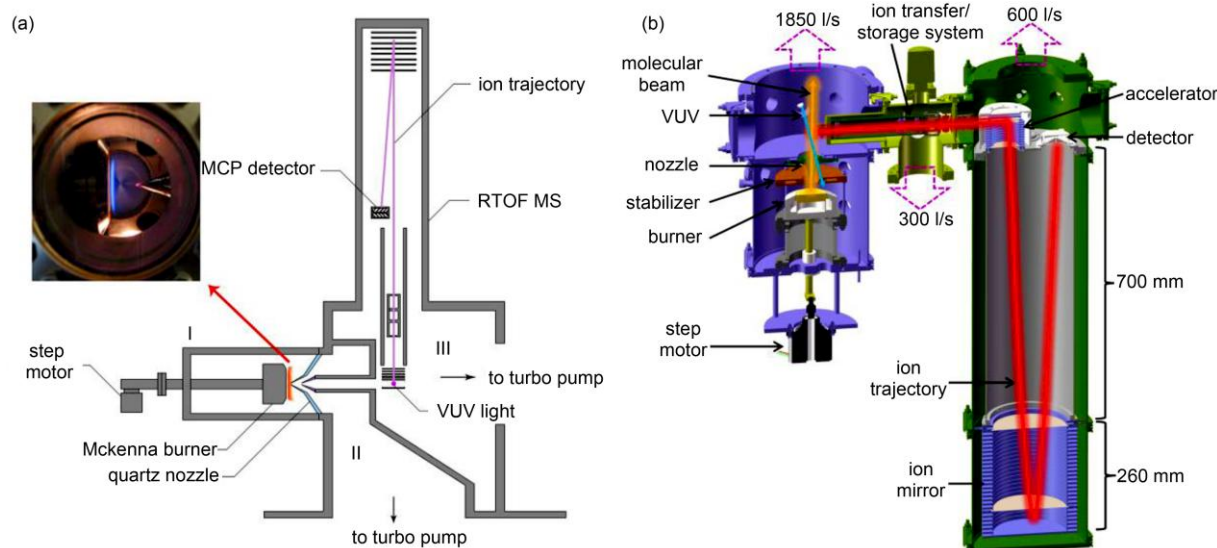


图 5 国家同步辐射实验室层流预混火焰实验装置示意图: (a) 低压层流预混火焰装置^[37]; (b) 宽压力层流预混火焰装置^[38]

化过程的动力学模型进行修正, 因而对燃烧化学的研究具有很大的推动作用. 与碳氢燃料相比, 生物醇类燃料燃烧时会产生更高浓度的烯醇. 由于烯醇与含羰基的醛类和酮类之间存在强烈的烯醇-醛酮异构化反应, 因而烯醇对于醇类燃料燃烧过程中醛类和酮类的形成具有非常重要的贡献^[40], 而醛类和酮类则是两类重要的环境污染物; (2) 一系列自由基、长链聚炔烃和苄基分解新产物的检测. 自由基是燃烧反应体系中起关键作用的链载体, 是点火、熄火、火焰传播、燃烧稳定性等燃烧特性的控制因素, 对于燃料分解和污染物的形成影响显著. 由于自由基极为活泼且种类繁多, 长久以来只有光谱和激光光电离质谱能够探测到一些小分子或无同分异构体的自由基. Qi 等^[39]通过 SVUV-PI-MBMS 装置对一系列碳氢燃料进行了研究, 探测到了从 CH_3 到 C_9H_7 在内的近 30 种自由基, 并区分了火焰中 C_4H_3 、 C_4H_5 、 C_5H_3 和 C_8H_9 等自由基的同分异构体, 丰富了燃烧反应动力学模型的实验验证数据库; (3) 全面检测多种类型燃料的微观结构. 在芳香烃的燃烧实验中, Li 等^[41~43]探索了燃料支链结构和同分异构体效应对芳香烃分解过程和碳烟形成过程的影响, 并阐释了芳烃支链结构影响碳烟生成机理中的控制子机理, 即多环芳烃生成机理的动力学机制.

当然, 燃烧过程中也存在大量压力依赖的反应, 如燃料单分子分解反应、自由基的 β 断键反应等, 其速率常数具有低压极限、高压极限及低压和高压之间的过渡效应等特性, 仅凭低压燃烧研究无法对其进行验证. 同时, 一些反应活性有限的中间体(如 HO_2 、 H_2O_2 等)的生成依赖于三体反应, 故在低压燃烧过程中浓度较低、重要性较弱. 但三体反应的重要性随压力的增加而增加, 因此, 这些中间体在常压($P = 1 \text{ atm}$)和高压($P > 1 \text{ atm}$)燃烧过程中常具有较高的浓度, 对于燃烧过程中链式反应的增值具有重要意义.

为此, Zhou 等^[38]研制了一台基于同步辐射光电离质谱技术的宽压力层流预混火焰实验装置. 整套装置如图 5(b)所示, 主要分为 4 个部分: 燃烧室、电离室、离子调制系统及自制的反射式飞行时间质谱. 燃烧室主要由燃烧腔、燃烧器运动机构、火焰稳定器和点火装置组成. 直线步进电机可以带动燃烧器上下移动, 以实现燃烧器轴向位置上的火焰物种取样. 燃烧室设计工作压力为 30~760 Torr. 火焰中产生的混合气体分子通过石英喷嘴进入到电离室中.

实验时, 根据不同的压力需要, 更换相应孔径的石英喷嘴. 需要注意的是, 变压力燃烧实验装置的取样系统仅有一级差分, 没有配备镍制漏斗, 以提高活性物种的生存几率和仪器的灵敏度. 火焰物种在电离区与 SVUV 光交叉, 中性的分子或自由基被电离成离子, 在电场作用下, 离子进入离子传输系统. 离子调制系统主要由 3 组处于不同位置的静电透镜、1 个八级杆离子导入器和 1 个三维四极离子阱组成. 在电离区产生的离子经过静电透镜聚焦和射频八极杆离子导入器传导后, 在三维四极离子阱内存储, 并最终被抛入飞行时间质谱中检测.

Zhou 等^[38]利用新研制的宽压力层流预混火焰实验平台结合 SVUV-PI-MBMS 技术, 对压力为 30、150 和 760 Torr 的乙烯火焰的化学结构进行了初步的实验研究. 在 3 个不同压力的火焰中均探测到了多种自由基的存在, 包括甲基、乙烯基、乙基、炔丙基和烯丙基等. 同时, 本课题组还比较了压力对乙烯火焰物种的影响. 在 30 和 150 Torr 的火焰中可以探测到少量的苯, 当实验压力增加到 760 Torr 时, 可以明显观测到芳香烃的种类增多, 探测到的芳香烃有苯、苯酚、茚、萘和苯并(g,h,i)荧蒽等.

4 SVUV-PI 技术结合商用质谱在能源研究中的应用

由于同步辐射真空紫外光作为质谱离子源具有无可比拟的优越性, 如能将先进的 SVUV-PI 技术和高端的商用质谱仪结合, 则可突破现有诊断技术和方法的局限, 发展出具有高性能的 SVUV-PIMS 新技术, 进而大大提高分析结果的准确性, 降低分析的难度, 获得更全面的信息, 为能源燃烧和转化效率的提高、污染物排放的控制及可再生能源的发展提供准确有效的理论指导.

Jia 等^[44~49]将 SVUV 光引入商用质谱仪作为电离源, 发展出两套基于 SVUV-PIMS 技术的新装置, 并将其应用于石油、煤和生物质等样品的分析.

4.1 激光诱导声波解析/同步辐射真空紫外光电离装置

激光诱导声波解析(LIAD)是近年来发展出的一种新技术, 它可以有效地气化多种极性或非极性化合物. 其最大的优点是 通过一个金属薄膜将解析过

程和电离过程分开,从而避免由于激光直接照射到样品表面而引起的样品分子裂解^[50, 51]. 前人的研究表明,激光诱导声波解析产生的分子动能和内能比激光直接照射样品产生的分子动能和内能低得多,样品在解析过程中不容易发生解离^[52],因而 LIAD 法是一种“软”解析技术. 而能量可调的 SVUV 光是一种非常成熟的“软”电离技术. 将“软”解析和“软”电离技术结合起来可以广泛地分析一些热不稳定性、难挥发以及在电离过程中容易产生碎片的样品.

为了获得高分辨和宽质量范围的质谱图, Jia 等^[54]选择商用的 Qstar Pulsar *i* 型三重四极杆——飞行时间质谱仪(QqTOF-MS)进行改制. 为了将 SVUV 光引入到质谱中作为电离源,需要自行设计加工一套名为 Q0 的腔体. 如图 6 所示,改制后的装置可分为解析区、电离区和探测区 3 部分. 实验时,首先将溶解后的溶液涂于钛膜表面,钛膜由直线导入器送入解析区,然后红外激光(1064 nm)从钛膜背面对样品进行解析,解析后的气态样品穿过推斥板小孔进入电离区,中性分子经 SVUV 光电离后送入 QqTOF-MS 进行检测. 需注意的是, Q0 腔体内的压力变化将严重影响离子的冷却和聚焦^[53],进而影响质谱灵敏度,因而保持 Q0 腔体压力稳定至关重要.

半个世纪以来,尽管人们利用多种分析技术对重油的化学组分进行表征,但由于重油组分的复杂性,目前对其化学结构的认识仍处于初步阶段^[54]. 现代质谱仪可以成功分析石油中 $< C_{50}$ 的有机化合物,因而在石油组成和结构分析中被广泛使用^[55-57]. 然

而,石油复杂的组分和大量的碎片离子时常会表现出成千上万个质谱峰,使谱图分析变得异常复杂^[58]. 因此,对重油组分进行质谱分析时,选择合适的电离方法非常重要.

Jia 等^[45]的实验证明,激光诱导声波解析/同步辐射真空紫外光电离质谱(LIAD/SVUV-PIMS)法在分析石油时具有独特的优势: (1) 软解析的特性可以避免样品分子产生多聚体或发生热裂解. 例如,对重油中的沥青组分进行分析时,常用的激光解析/离子化质谱(LDI-MS)容易导致样品产生多聚体,进而造成分子量测定不准确^[59], LIAD/SVUV-PIMS 法测得的沥青质量数主要分布在 m/z 600~1000 范围内,这与目前比较先进的两步激光解析/电离质谱法(L2MS)测得的沥青质量分布结果相近^[45, 60],而 LIAD/SVUV-PIMS 法由于采用能量连续可调的 SVUV 光而具有更宽的应用范围; (2) SVUV-PI 软电离的特性可以尽可能地减少碎片离子的干扰. 在对轮古常压渣油芳香组分进行分析时发现(图 7),当光子能量 < 9.0 eV 时,无论加氢处理前还是加氢处理后的芳香分质谱图中, m/z 200 以下均几乎没有信号峰出现,说明此能量下测得的质谱峰绝大部分是分子离子峰. 当光子能量升高到 11.0 和 14.0 eV 时, m/z 200 以下出现了大量的碎片离子峰,而大质量离子的碎裂将导致测得的芳香分平均分子量向低质量端移动^[45],因此,实验过程中应根据样品的需要选择具有合适能量的电离方法, SVUV-PI 法是唯一可覆盖所有有机物种电离能且能量可精确调控的电离方法; (3) 能量可调的 SVUV 光可以使石油中具有不同电离能的组分逐次出峰,进一步降低谱图分析的难度. 通常情况下,重油中的芳香组分主要由多环芳烃和一些杂环芳香化合物(如含 S 和 N 原子)组成,其次是环烷烃组分,再者是提炼过程中可能会引入的烯烃化合物. 环烷烃的电离能(IE)一般在 10~13 eV 范围内,而烯烃和多环芳烃的 IE 往往在 10 eV 以下^[61]. 加氢处理前的芳香分质谱图显示(图 7),光子能量为 9.0 eV 时,质量分布在 m/z 200~850 范围内,丰度最强的峰位于 m/z 400 附近^[45]. 探测到母体离子主要是烯烃类和多环芳烃,因其电离能一般低于 10 eV. 当光子升高到 11.0 eV 时, m/z 50~200 范围内出现了碎片离子,但质量分布却朝着大质量方向移动,这说明探测到了一些环烷烃(电离能为 10~13 eV). 这种“组分分离式”的探测方法可以有效降低复杂体系谱图分析的难度.

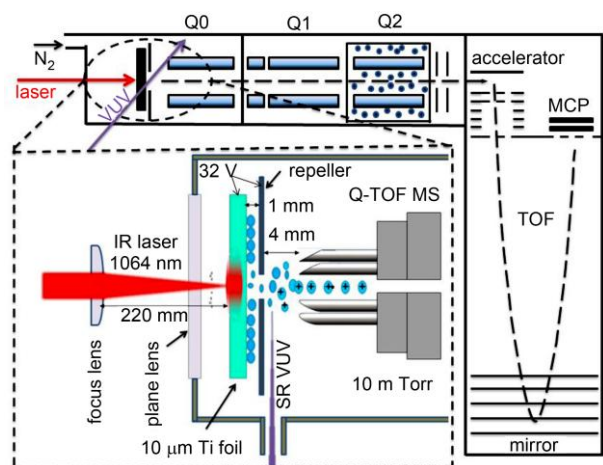


图 6 LIAD/SVUV-PI-QqTOF-MS 装置图. 插图显示样品解析和电离的过程^[45]

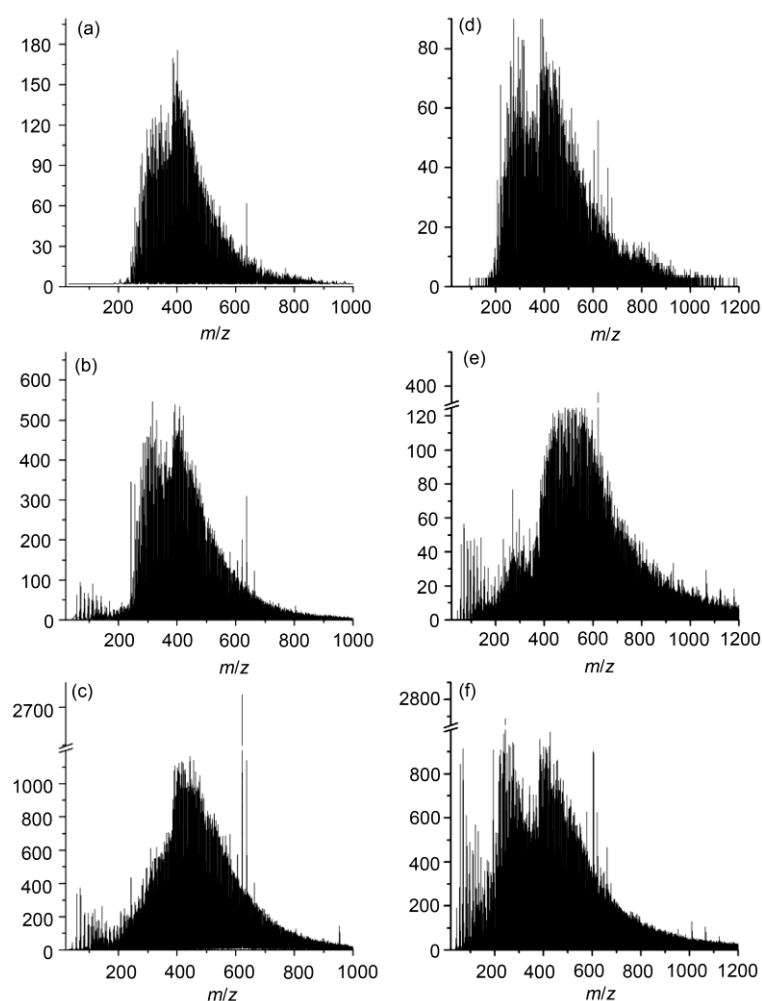


图7 加氢后(a~c)和加氢前(d~f)重油芳香分的光电离质谱图^[45]. (a, d) 光子能量为 9.0 eV; (b, e) 光子能量为 11.0 eV; (c, f) 光子能量为 14.0 eV

4.2 固体热解/同步辐射真空紫外光电离质谱装置

煤和生物质的热解是目前国际上的热门课题之一, 但常规的质谱法难以全面准确地探测它们的各种产物. 其原因包括: (1) 煤和生物质热解过程极其复杂, 且产物种类繁多, 难以分析; (2) 常用的商用质谱虽然具有超高的灵敏度和分辨率, 但其常用的 70 eV 的电子轰击电离源容易产生大量的碎片离子峰, 破坏物质结构, 分析结果会受到碎片峰的强烈干扰, 很难精确识别. SVUV-PI 技术可以克服电子轰击电离和激光光电离技术的多数缺点, 是非常适于复杂体系样品热解动态反应研究的一种新方法. 因此, Weng 等^[49]将固体热解、SVUV-PI 技术以及商用质谱结合起来, 发展出可用于煤和多种生物质气态热解

产物实时在线分析的固体热解/同步辐射真空紫外光电离质谱(Solid-Py/SVUV-PIMS)装置.

Solid-Py/SVUV-PIMS 装置如图 8 所示, 主要由热解腔、电离腔和 QqTOF-MS 3 部分组成. QqTOF-MS 前端装配自制的热解/电离腔, 此部分主要分为 3 个区域: (1) 热解区: 包括热解炉、手动进样阀、不锈钢进样杆及锥形漏斗等; (2) 光电离区: 同步辐射真空紫外光由电离腔侧面引入, 与取样锥的中心轴线垂直相交, 交点尽量靠近取样锥孔以获得最佳离子效率, 锥形漏斗的前端装有一块带正电的金属排斥板, 用于将光电离产生的离子推进锥形漏斗; (3) 质谱分析区: 实验时煤或生物质样品放置在进样杆前端的舟型凹槽中, 然后经过手动进样阀进入热解炉的中心区域, 热解产生的气态产物通过排斥板小孔

进入到电离区, 并与真空紫外光垂直相交, 中性物种被电离成离子, 形成的离子束通过漏勺进入 QqTOF-MS 进行检测. 根据实验样品的需要, 热解炉温度可在 25~700 °C 范围内任意设定.

实验过程有 3 种模式: (1) 固定热解温度, 改变光子能量, 以鉴定各热解产物的分子结构; (2) 固定光子能量, 改变热解温度, 以获得反应物的初始分解温度、各产物的初始生成温度及不同温度下的产物种类信息; (3) 固定热解温度和光子能量, 以观察各热解产物随时间变化的情况. 每次实验前, 需通过相同条件下的空白进样实验获得背景噪音信号, 再将其从实验信号中扣除.

利用此套装置, 本课题组^[44, 47, 49, 62]已对纤维素、木质素、半纤维素、木材、秸秆、芒草等多种生物质和来自淮南、义马等产地的煤样的热解过程进行了实验研究. 实验结果证实, Solid-Py/SVUV-PIMS 装置在研究煤和生物质等复杂体系样品热解时具有如下优点: (1) 具有软电离特性的同步辐射光电离技术可以控制碎片离子的产生, 使得热解产物谱图易于解析, 如 300 °C 下白杨的热解产物在 9.0 eV 以下几乎没有碎片离子产生, 质谱探测到的均是热解产物分子的母体离子峰(图 9)^[49], 这样, 一方面有助于区分电离碎片和热解产物碎片, 另一方面可同时根据质量数和电离能对分子进行定性; (2) SVUV-PIMS 法可以区

分部分同分异构体, 这是在线检测法中其他仪器难以完成的工作, 例如, 在分析淮南煤热解产物的过程中^[44], 通过改变光子能量和热解温度发现, 在 450 °C 下, m/z 106, 108, 110, 117, 122 分别代表纯的 C2 烷基苯、C1 烷基酚、苯硫酚(或二苯酚)、吡啶和 C2 烷基酚, 而在 650 °C 下, 这几个质谱峰还包含了新产生的苯甲醛、苯甲醇、4-羟基-苯甲醛、苯乙腈和苯甲酸, 此外, 通过物种的电离能确定了淮南煤在 450~650 °C 范围内的热解产物中含有 S_2 和 H_2S 等物种; (3) SVUV-PIMS 实时在线分析有助于探测到一些活性物种, 如在煤的热解产物中探测到的苯甲基自由基等^[44], 这在 GC-MS 等常规方法中无法完成; (4) 可以实时观察反应物分解和产物生成的过程, 例如, 在对芒草和稻壳热解过程的研究中发现, 芒草热解过程中各组分的热解速率为木质素 > 半纤维素 > 纤维素^[47], 而稻壳热解过程中各组分的热解速率则为半纤维素/小部分木质素 > 纤维素 > 低质量木质素产物^[62]; (5) QqTOF 商用质谱仪不仅可以提供更准确的质量精度, 同时也可通过串联质谱(MS/MS)来区分部分同分异构体, 如松木热解产物质谱图中出现了 m/z 150 的峰^[48], 文献报道其代表具有同分异构体的两种分子, 即香豆醇和 4-乙烯基愈创木酚, 这两种分子由于缺乏电离能数据而难以通过改变光子能量进行区分, 而通过串联质谱发现, m/z 150 可丢失 1 个甲基, 从而可以

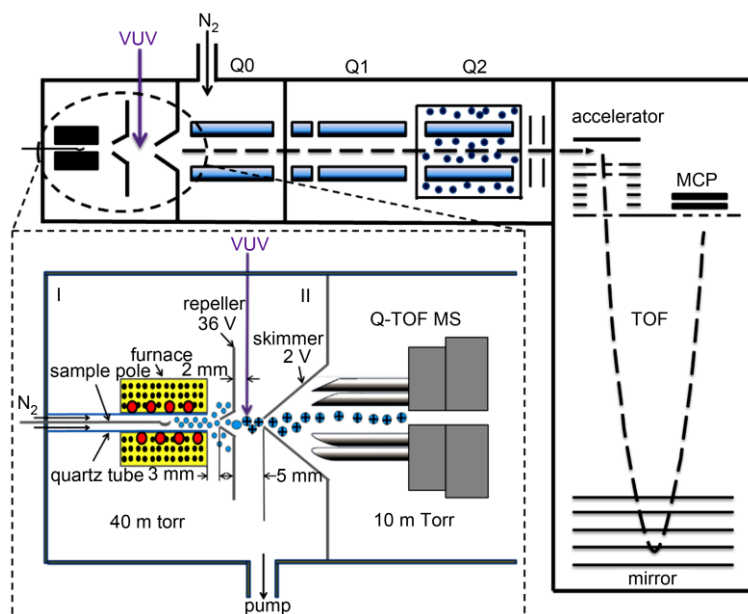


图 8 Solid-Py/SVUV-PIMS 结构示意图. 其中 I, II 分别指热解腔和电离腔^[49]

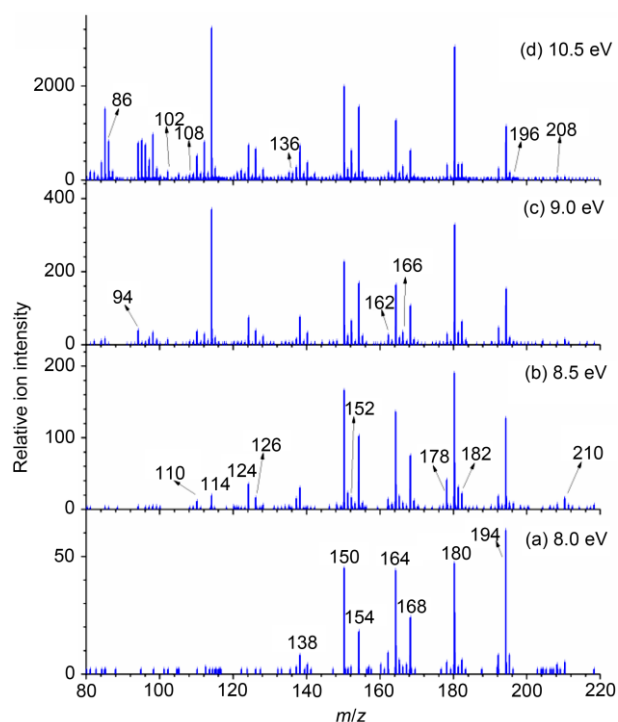


图 9 300 °C 条件下白杨生物质热解产物不同光子能量下的质谱图^[49]

确定 m/z 150 质谱峰对应的是 4-乙烯基愈创木酚分子。

综上所述,对煤和生物质热解的研究显示了 SVUV-PIMS 技术在固体热解产物分析中所发挥的重要作用,研究结果将有助于对固体燃料热解反应动力学的理解和固体燃料热解机理模型的构建。

致谢 本工作得到国家自然科学基金项目(50925623)、国家重点基础研究发展计划项目(973 项目, 2013CB834602)资助和中国科学院支持,特此一并致谢。

参考文献

- 1 Qi F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry. *P Combust Inst*, 2013, 34: 33–63
- 2 齐飞. 同步辐射真空紫外单光子电离技术及其应用. 中国科学技术大学学报, 2007, 37: 414–425
- 3 Wilkinso PG, Byram ET. Rare gas light sources for vacuum ultraviolet. *Appl Optics*, 1965, 4: 581–588
- 4 Huffman RE, Larrabee JC, Chambers D. New excitation unit for rare gas continua in vacuum ultraviolet. *Appl Optics*, 1965, 4: 1145–1150
- 5 Aebersold R, Mann M. Mass spectrometry-based proteomics. *Nature*, 2003, 422: 198–207
- 6 Pico Y, Font G, Ruiz MJ, Fernandez M. Control of pesticide residues by liquid chromatography-mass spectrometry to ensure food safety. *Mass Spectrom Rev*, 2006, 25: 917–960
- 7 吴庆浩, 花磊, 侯可勇, 崔华鹏. 新型单光子电离和光电子电离复合电离源的研究及应用. 分析化学, 2011, 39: 1465–1469
- 8 Pallix JB, Schuhle U, Becker CH, Huestis DL. Advantages of single-photon ionization over multiphoton ionization for mass-spectrometric surface-analysis of bulk organic polymers. *Anal Chem*, 1989, 61: 805–811
- 9 Vanbramer SE, Johnston MV. 10.5-eV photoionization mass-spectrometry of aliphatic-compounds. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1990, 1: 419–426

5 结论与展望

本文综述了近年来本课题组发展的多种基于同步辐射光电离质谱技术的新方法和新装置,以及它们在燃烧和能源研究中的应用. 将 SVUV-PI-MBMS 技术结合到流动反应器、JSR 低温氧化、同轴扩散火焰、变压力层流预混火焰等主要燃烧体系,可以实时在线全面检测燃烧物种,尤其是自由基、活泼中间体、同分异构体和大分子 PAH 等,为燃烧反应动力学模型的发展提供了充分的实验验证数据. 而将 SVUV-PI 技术引入品种多样、性能卓越的商用质谱仪中,一方面可以发挥 SVUV 光能量精准且连续可调的特性,另一方面又可借助成熟稳定的商用质谱技术获得更加准确可靠的实验数据. 两者相互发挥优势,为煤热解液化、生物质热解、石油组学等复杂体系分析提供新的诊断方法。

研究体系的深入离不开研究方法的创新和科学仪器的变革,鉴于 SVUV-PIMS 技术的独特优势,未来在燃烧和能源研究领域中可以发展的新方法和新方向有: (1) 高压、高稀释、近可燃等非常规条件下的燃烧基础实验研究中的应用; (2) 催化辅助、等离子辅助、富氧等新型燃烧方式的研究; (3) 快速 SVUV-PIMS 技术在激波管反应产物检测中的应用; (4) SVUV-PIMS 结合超高分辨质谱深入研究复杂燃料体系; (5) SVUV-PI-MBMS 结合热重技术精确定性、定量固体热解产物。

- 10 Kornienko O, Ada ET, Tinka J, Wijesundara MJB, Hanley L. Organic surface analysis by two-laser ion trap mass spectrometry. 2. Improved desorption/photoionization configuration. *Anal Chem*, 1998, 70: 1208–1213
- 11 Cao L, Muhlberger F, Adam T, Streibel T, Wang HZ, Kettrup A, Zimmermann R. Resonance-enhanced multiphoton ionization and VUV-single photon ionization as soft and selective laser ionization methods for on-line time-of-flight mass spectrometry: Investigation of the pyrolysis of typical organic contaminants in the steel recycling process. *Anal Chem*, 2003, 75: 5639–5645
- 12 Li YY, Qi F. Recent applications of synchrotron VUV photoionization mass spectrometry: Insight into combustion chemistry. *Accounts Chem Res*, 2010, 43: 68–78
- 13 Brezinsky K. The high-temperature oxidation of aromatic-hydrocarbons. *Prog Energ Combust*, 1986, 12: 1–24
- 14 Shukla B, Susa A, Miyoshi A, Koshi M. *In situ* direct sampling mass spectrometric study on formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in toluene pyrolysis. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 8308–8324
- 15 Zhang YJ, Cai JH, Zhao L, Yang JZ, Jin HF, Cheng ZJ, Li YY, Zhang LD, Qi F. An experimental and kinetic modeling study of three butene isomers pyrolysis at low pressure. *Combust Flame*, 2012, 159: 905–917
- 16 Zhang TC, Zhang LD, Hong X, Zhang KW, Qi F, Law CK, Ye TH, Zhao PH, Chen YL. An experimental and theoretical study of toluene pyrolysis with tunable synchrotron VUV photoionization and molecular-beam mass spectrometry. *Combust Flame*, 2009, 156: 2071–2083
- 17 Cai JH, Zhang LD, Yang JZ, Li YY, Zhao L, Qi F. Experimental and kinetic modeling study of tert-butanol combustion at low pressure. *Energy*, 2012, 43: 94–102
- 18 Wang Z, Cheng Z, Yuan W, Cai J, Zhang L, Zhang F, Qi F, Wang J. An experimental and kinetic modeling study of cyclohexane pyrolysis at low pressure. *Combust Flame*, 2012, 159: 2243–2253
- 19 Li YY, Zhang LD, Wang ZD, Ye LL, Cai JH, Cheng ZJ, Qi F. Experimental and kinetic modeling study of tetralin pyrolysis at low pressure. *P Combust Inst*, 2013, 34: 1739–1748
- 20 Lucassen A, Wang ZD, Zhang LD, Zhang F, Yuan WH, Wang YZ, Qi F, Kohse-Hoinghaus K. An experimental and theoretical study of pyrrolidine pyrolysis at low pressure. *P Combust Inst*, 2013, 34: 641–648
- 21 Li YY, Zhang LD, Wang ZD, Ye LL, Cai JH, Cheng ZJ, Qi F. Experimental and kinetic modeling study of tetralin pyrolysis at low pressure. *P Combust Inst*, 2013, 34: 1739–1748
- 22 Yang JZ, Zhao L, Cai JH, Qi F, Li YY. A photoionization mass spectrometric and kinetic modeling investigation on low-pressure pyrolysis of benzene. *Chin J Chem Phys*, 2013, 26: 245–251
- 23 Yuan T, Zhang LD, Zhou ZY, Xie MF, Ye LL, Qi F. Pyrolysis of n-heptane: Experimental and theoretical study. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 1593–1601
- 24 Wang ZD, Cheng ZJ, Yuan WH, Cai JH, Zhang LD, Zhang F, Qi F, Wang J. An experimental and kinetic modeling study of cyclohexane pyrolysis at low pressure. *Combust Flame*, 2012, 159: 2243–2253
- 25 Cai JH, Yuan WH, Ye LL, Cheng ZJ, Wang YZ, Zhang LD, Zhang F, Li YY, Qi F. Experimental and kinetic modeling study of 2-butanol pyrolysis and combustion. *Combust Flame*, 2013, 160: 1939–1957
- 26 Cai JH, Zhang LD, Zhang F, Wang ZD, Cheng ZJ, Yuan WH, Qi F. A comprehensive experimental and kinetic modeling study of n-butanol pyrolysis and combustion. *Energy Fuels*, 2012, 26: 5550–5568
- 27 Battin-Leclerc F, Herbinet O, Glaude PA, Fournet R, Zhou ZY, Deng LL, Guo HJ, Xie MF, Qi F. Experimental confirmation of the low-temperature oxidation scheme of alkanes. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3169–3172
- 28 Herbinet O, Battin-Leclerc F, Bax S, Le Gall H, Glaude PA, Fournet R, Zhou ZY, Deng LL, Guo HJ, Xie MF, Qi F. Detailed product analysis during the low temperature oxidation of n-butane. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 296–308
- 29 Liu F, He X, Ma X, Zhang Q, Thomson MJ, Guo H, Smallwood GJ, Shuai S, Wang J. An experimental and numerical study of the effects of dimethyl ether addition to fuel on polycyclic aromatic hydrocarbon and soot formation in laminar coflow ethylene/air diffusion flames. *Combust Flame*, 2011, 158: 547–563
- 30 Joo HI, Gulder OL. Soot formation and temperature field structure in co-flow laminar methane-air diffusion flames at pressures from 10 to 60 atm. *P Combust Inst*, 2009, 32: 769–775
- 31 McEnally CS, Ciuparu DM, Pfefferle LD. Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for practical fuel components: Heptanes. *Combust Flame*, 2003, 134: 339–353
- 32 McEnally CS, Pfefferle LD. Experimental study of fuel decomposition and hydrocarbon growth processes for cyclohexane and related compounds in nonpremixed flames. *Combust Flame*, 2004, 136: 155–167
- 33 Jin HF, Wang YZ, Zhang KW, Guo HS, Qi F. An experimental study on the formation of polycyclic aromatic hydrocarbons in laminar coflow non-premixed methane/air flames doped with four isomeric butanols. *P Combust Inst*, 2013, 34: 779–786

- 34 Cuoci A, Frassoldati A, Faravelli T, Jin HF, Wang YZ, Zhang KW, Glarborg P, Qi F. Experimental and detailed kinetic modeling study of PAH formation in laminar co-flow methane diffusion flames. *P Combust Inst*, 2013, 34: 1811–1818
- 35 Cuoci A, Frassoldati A, Faravelli T, Ranzi E. A computational tool for the detailed kinetic modeling of laminar flames: Application to C_2H_4/CH_4 coflow flames. *Combust Flame*, 2013, 160: 870–886
- 36 Cool TA, McIlroy A, Qi F, Westmoreland PR, Poisson L, Peterka DS, Ahmed M. Photoionization mass spectrometer for studies of flame chemistry with a synchrotron light source. *Rev Sci Instrum*, 2005, 76: 094102
- 37 Qi F, Yang R, Yang B, Huang CQ, Wei LX, Wang J, Sheng LS, Zhang YW. Isomeric identification of polycyclic aromatic hydrocarbons formed in combustion with tunable vacuum ultraviolet photoionization. *Rev Sci Instrum*, 2006, 77: 084101
- 38 Zhou ZY, Wang Y, Tang XF, Wu WH, Qi F. A new apparatus for study of pressure-dependent laminar premixed flames with vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Rev Sci Instrum*, 2013, 84: 014101
- 39 Taatjes CA, Hansen N, McIlroy A, Miller JA, Senosiain JP, Klippenstein SJ, Qi F, Sheng LS, Zhang YW, Cool TA, Wang J, Westmoreland PR, Law ME, Kasper T, Kohse-Hoinghaus K. Enols are common intermediates in hydrocarbon oxidation. *Science*, 2005, 308: 1887–1889
- 40 Yang B, Osswald P, Li YY, Wang J, Wei LX, Tian ZY, Qi F, Kohse-Hoinghaus K. Identification of combustion intermediates in isomeric fuel-rich premixed butanol-oxygen flames at low pressure. *Combust Flame*, 2007, 148: 198–209
- 41 Li YY, Zhang LD, Tian ZY, Yuan T, Zhang KW, Yang B, Qi F. Investigation of the rich premixed laminar acetylene/oxygen/argon flame: Comprehensive flame structure and special concerns of polyynes. *P Combust Inst*, 2009, 32: 1293–1300
- 42 Li YY, Zhang LD, Tian ZY, Yuan T, Wang J, Yang B, Qi F. Experimental study of a fuel-rich premixed toluene flame at low pressure. *Energy Fuel*, 2009, 23: 1473–1485
- 43 Li YY, Zhang LD, Yuan T, Zhang KW, Yang JZ, Yang B, Qi F, Law CK. Investigation on fuel-rich premixed flames of monocyclic aromatic hydrocarbons: Part I. Intermediate identification and mass spectrometric analysis. *Combust Flame*, 2010, 157: 143–154
- 44 Jia LY, Weng JJ, Wang Y, Sun SB, Zhou ZY, Qi F. Online analysis of volatile products from bituminous coal pyrolysis with synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Energy Fuel*, 2013, 27: 694–701
- 45 Jia LY, Weng JJ, Zhou ZY, Qi F, Guo WY, Zhao LM, Chen J. Note: Laser-induced acoustic desorption/synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry for analysis of fragile compounds and heavy oils. *Rev Sci Instrum*, 2012, 83: 026105
- 46 Chen J, Jia LY, Zhao LM, Lu XQ, Guo WY, Weng JJ, Qi F. Analysis of petroleum aromatics by laser-induced acoustic desorption/tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Energy Fuels*, 2013, 27: 2010–2017
- 47 Dufour A, Weng JJ, Jia LY, Tang XF, Sirjean B, Fournet R, Le Gall H, Brosse N, Billaud F, Mauviel G, Qi F. Revealing the chemistry of biomass pyrolysis by means of tunable synchrotron photoionisation-mass spectrometry. *Rsc Adv*, 2013, 3: 4786–4792
- 48 Weng JJ, Jia LY, Sun SB, Wang Y, Tang XF, Zhou ZY, Qi F. On-line product analysis of pine wood pyrolysis using synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem*, 2013, 405: 7097–7105
- 49 Weng JJ, Jia LY, Wang Y, Sun SB, Tang XF, Zhou ZY, Kohse-Hoinghaus K, Qi F. Pyrolysis study of poplar biomass by tunable synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry. *P Combust Inst*, 2013, 34: 2347–2354
- 50 Golovlev VV, Allman SL, Garrett WR, Chen CH. Laser-induced acoustic desorption of electrons and ions. *Appl Phys Lett*, 1997, 71: 852–854
- 51 Lindner B. On the desorption of electrosprayed organic-compounds from supporting metal foils by laser-induced pressure waves. *Int J Mass Spectrom*, 1991, 103: 203–218
- 52 Shea RC, Petzold CJ, Liu JA, Kenttamaa HI. Experimental investigations of the internal energy of molecules evaporated via laser-induced acoustic desorption into a Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer. *Anal Chem*, 2007, 79: 1825–1832
- 53 Chernushevich IV, Loboda AV, Thomson BA. An introduction to quadrupole-time-of-flight mass spectrometry. *J Mass Spectrom*, 2001, 36: 849–865
- 54 Rodgers RP, McKenna AM. Petroleum analysis. *Anal Chem*, 2011, 83: 4665–4687
- 55 Cho YJ, Na JG, Nho NS, Kim S, Kim S. Application of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes crude oil fractionation for detailed chemical characterization of heavy crude oils by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry equipped with atmospheric pressure photoionization. *Energy Fuels*, 2012, 26: 2558–2565
- 56 向柠, 王剑, 惠友权. 质谱技术在石油类复杂物质表征中的应用及研究进展. *化学工业与工程技术*, 2010, 31: 25–30
- 57 Qian K, Mennito AS, Edwards KE, Ferrughelli DT. Observation of vanadyl porphyrins and sulfur-containing vanadyl porphyrins in a petroleum asphaltene by atmospheric pressure photonization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2008, 22: 2153–2160
- 58 Purcell JM, Hendrickson CL, Rodgers RP, Marshall AG. Atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance

- mass spectrometry for complex mixture analysis. *Anal Chem*, 2006, 78: 5906–5912
- 59 Russell DH, Becker C, Qian KN. Molecular weight distributions of asphaltenes and deasphalted oils studied by laser desorption ionization and ion mobility mass spectrometry. *Anal Chem*, 2008, 80: 8592–8597
- 60 Perez J, Petzold CJ, Watkins MA, Vaughn WE, Kenttamaa HI. Laser desorption in transmission geometry inside a Fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometer. *J Am Soc Mass Spectrom*, 1999, 10: 1105–1110
- 61 Afeefy HY, Liebman JF, Stein SE. Neutral thermochemical data. In: Linstrom PJ, Mallard WG. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, 2012
- 62 孙韶波, 翁俊桀, 贾良元, 王毓, 齐飞, 周忠岳. 真空紫外光电质谱研究稻壳和稻秆的热解. *质谱学报*, 2013, 34: 14–20

Novel applications of synchrotron VUV photoionization mass spectrometry in combustion and energy research

JIA LiangYuan, ZHOU ZhongYue, LI YuYang, YANG JiuZhong, QI Fei*

National Synchrotron Radiation Laboratory; University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

*Corresponding author (email: fqi@ustc.edu.cn)

Abstract: Combustion of fossil fuels provides more than 80% of the global energy supply nowadays. However, the rapid consumption of fossil fuels has raised great public concerns on energy sustainability and environmental security. Since chemical reactions play the crucial role in combustion and other thermal chemical processes in energy conversion, prior understanding of the chemical reaction mechanisms in these processes is essential for exploring new techniques to improve combustion efficiency and reduce pollutant emissions. This paper reviews our recent efforts in the development of new methods and instruments with synchrotron vacuum ultraviolet (VUV) photoionization mass spectrometry and their applications in combustion and energy research, and presents perspectives of novel methods and applications in the near future.

Keywords: synchrotron VUV photoionization mass spectrometry, new methods and instruments, combustion chemistry, thermal chemical processes in energy conversion