

LIBS 和 Raman 光谱的 VOCs 在线探测

陈庚胤¹, 张启航¹, 刘玉柱^{1, 2*}, 张程元喆¹, 陈宇¹,
陈国庆¹, 韩博元¹, 阿布力米提·布玛丽亚^{3*}

1. 南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室, 江苏 南京 210044

2. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044

3. 新疆师范大学物理与电子工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830054

摘要 作为一种主要的大气污染物, 挥发性有机物(VOCs)因其对大气环境极强的破坏性和生理毒性而受到广泛的关注, 在线探测大气中挥发性有机物是一个极具挑战性的工作。将激光诱导击穿光谱(LIBS)与 Raman 光谱相结合, 分别从原子发射光谱及分子结构信息角度对挥发性有机物进行了分析。在线原位检测得到的 LIBS 光谱观测到了 Br 元素特征谱线及 N, O 和 H 等空气所含元素特征谱线。实验成功探测到了挥发在空气中的邻氟溴苯, 对于大气中溴的探测及其相关反应机理研究提供了支持。对于高能激光作用下产生的 CN 和 C₂ 自由基分子, 具体分析了二者产生机理。激光脉冲使空气中的氮气和邻氟溴苯的苯电离分解, 邻氟溴苯中的碳原子与空气中的氮发生反应, 会形成高温的等离子体, 其中的碳氮原子再重新自由组合从而形成 CN 自由基并自发辐射, 通过光谱仪可采集到该自由基的自发辐射的分子谱。待测样品邻氟溴苯分子含有苯环, 分子中存在多个碳原子。在强激光作用下邻氟溴苯分子发生光解离, 易于形成 C₂ 自由基分子, 并辐射产生 C₂ 自由基光谱。实验验证了 C₂ 自由基来自于邻氟溴苯样品里的苯环基团。为增加对挥发性有机物分子结构信息的了解, Raman 光谱在线探测的引入很有必要。在样品 Raman 光谱实验结果的基础上, 结合了密度泛函理论(DFT)对其振动模式及分布进行了计算拟合, 对其振动产生的特征峰进行了标定并获得了其特征光谱指纹。强度较高的 4 个峰(310, 833, 1 036 和 1 244 cm⁻¹)是 C—Br 键及 C—F 键振动表征, 特别是前二者(310 和 833 cm⁻¹)显示存在溴、氟原子位移, 可作为该分子的特征光谱指纹对其进行识别。实验证明, LIBS 与 Raman 光谱相结合应用至 VOCs 的在线探测具有很好的效果, 对相关探测工作具有重要参考价值。

关键词 激光诱导击穿光谱; 拉曼光谱; 挥发性有机物

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)09-2729-05

引言

近年来, 由于自然变化和人为活动的共同作用, 挥发性有机物(VOCs)的排放量急剧增长, 成为了全世界最为严重的大气污染物之一^[1]。VOCs 是臭氧和二次有机气溶胶(如细颗粒物)形成的重要前体^[2-3], 是导致严重大气环境污染的诱因, 如雾霾、光化学烟雾等^[4-5]。VOCs 来源较为广泛, 除了通过大气循环进入高层大气系统中, 大部分存在于地表范

围^[6]。

由于极强的生理毒性, 其对人身健康造成无形的威胁。卤代类 VOCs 作为大气环境中最具代表性的一类, 在工业生产中应用广泛, 但对臭氧层的破坏极为严重^[7]。卤代类 VOCs 分子在太阳辐射下会解离出溴自由基, 与臭氧分子能够发生链式连锁分解反应, 不断分解臭氧分子($\text{Br} \cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{BrO} \cdot + \text{O}$, $\text{BrO} \cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{Br} \cdot + 2\text{O}_2$)。另外, 大多数含卤素的 VOCs 分子具有刺激性和毒性, 长期直接接触这些挥发性污染物会对人体造成严重伤害^[8]。因此, 大气中 VOCs 的在

收稿日期: 2020-08-31, **修订日期:** 2020-12-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(11564040, 21763027, U1932149), 新疆区域协同创新专项(2019E0223)和新疆天山青年计划项目(2018Q072), 江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX21_0989)资助

作者简介: 陈庚胤, 2000 年生, 南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室本科生 e-mail: 201813880011@nuist.edu.cn

张启航, 1997 年生, 南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室硕士研究生 e-mail: 20191217002@nuist.edu.cn

陈庚胤, 张启航: 并列第一作者 * 通讯作者 e-mail: yuzhu.liu@gmail.com; maryam917@xjnu.edu.cn

线检测,特别是其中卤素的检测,对于研究光化学反应机理,分析大气环境污染具有重要意义。

LIBS 技术是一种普遍适用于固体、液体、气体样品成分分析的新型光谱学分析手段^[9-10]。采用高能脉冲激光灼烧样品,生成高温等离子体,这些等离子体跃迁发射的光谱谱线可以提供目标样品的元素信息。目前,对于 VOCs 的探测手段较多,例如原子吸收光谱分析法(AAS)和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP/AES)等,都存在样品处理复杂、检测周期长等缺点,无法实现对于 VOCs 的快速在线检测。相比于上述方法,LIBS 具有响应快、准确、多元素同时分析、灵敏度高等优点,符合目前对于大气中 VOCs 的在线检测需求^[11]。Raman 光谱作为一种研究分子结构的光谱分析方法,在得到物质分子结构信息的同时,对于分析物质分子化学性质有极好的牵引效果。以邻氟溴苯作为具体研究对象,采用 LIBS 对其进行了在线原位检测,结合相关工作分析了其气溶胶样本元素组成,并同时通过所得的相关分子谱线进一步分析其反应机理。Raman 光谱被引入并与密度泛函理论(DFT)结合分析其各类振动模式后,对其特征光谱进行了标注并获得了其光谱指纹。

1 实验部分

采用 Nd:YAG 单脉冲激光器作为光源,激光能量最大可达 650 mJ。超短脉冲激光经检测光路由焦距为 100 mm 透镜聚焦至气溶胶样品上,光斑大小约 100 μm ,脉冲宽度 10 ns,重复频率 10 Hz。高能等离子体跃迁谱线经光电探头采集并耦合至光纤光谱仪中,四通道光谱仪(Avantes 公司,

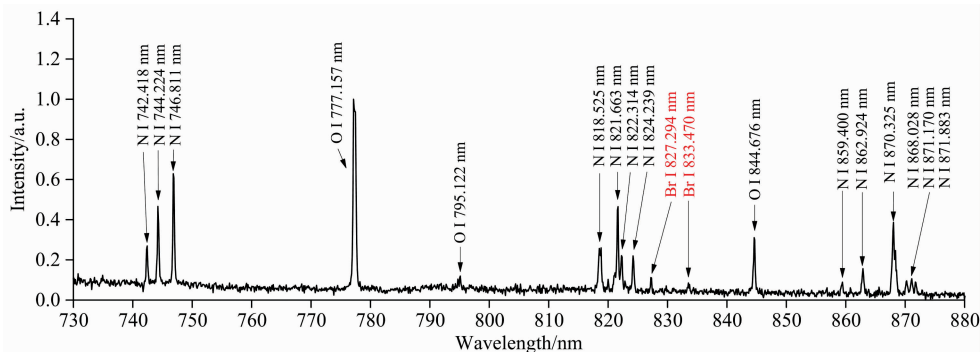


图 1 邻氟溴苯在 700~900 nm 波段的特征光谱图

Fig. 1 Characteristic spectrum of O-fluorobromobenzene at 730~880 nm

2.2 CN 自由基

由于空气和人类呼吸中本身都不存在 CN 分子,显然探测所得的 CN 分子谱是苯环基团上的 C 与空气中的 N 反应生成而来。高强度的激光脉冲会烧蚀气溶胶样品并形成高温等离子体,等离子体中邻氟溴苯分子将发生电离分解,分解出的碳原子将与空气中的氮发生反应,重新自由组合从而形成 CN 自由基并自发辐射,通过光谱仪可采集到该自由基的自发辐射的分子谱^[12-14]。图 2 中的三个波段都观察到了 CN 自由基的分子谱,其中 355~360 nm 段属于 $\Delta\nu=+1$ 谱带,375~390 nm 段属于谱带,410~425 nm 段属于谱带。

AvaSpec-2048-4)光谱检测范围 200~900 nm,光谱分辨率 0.1 nm。经过调试,激光器与光谱仪延迟时间设置为 1.5 μs 可以获得较好的光谱采集效果。气溶胶样本的制备是将 0.5 mL 液体样品注入密闭样品池中 35 $^{\circ}\text{C}$ 恒温加热 5 min。然后打开阀门将气溶胶喷至检测中心空气中,采集 200 组数据。

由于气态 Raman 光谱采集较难,实验对液体样品进行直接检测。液体样品装入光程 10 mm 石英比色皿,用激发波长为 532 nm 的单模激光器作为光源,激光功率 100 mW,积分时间 200 ms,平均 20 次,采集 100 组数据。

2 结果与讨论

2.1 大气中溴的在线探测

作为空气中卤素自由基的来源之一,溴对于大气光化学反应有着极为重要的影响,对于溴的在线实时探测,目前仍是一项具有挑战性的工作。为了突出溴的在线探测特点,所有实验都直接在大气环境下进行。空气是主要影响探测效果的因素,故先采集了实验环境中的空气光谱(波长分布范围约为 460~880 nm),将在线采集的邻氟溴苯光谱与其进行对比。参考相关工作以及 NIST 中原子发射谱线数据,对采集所得的光谱谱线进行标注和识别,如图 1 所示。

图 1 中,能够明显观测到溴的特征谱线包括 Br I 827.294 nm, Br I 833.470 nm。也观测到了 O, N, H 等元素相关谱线,他们主要来自与空气中的氧气和氮气等。实验结果很好地反映了邻氟溴苯挥发在空气中的情况,对于大气中溴的探测及其相关反应机理研究提供了较好的参考论证。

2.3 C₂ 自由基

除 CN 辐射谱外,在测得的 LIBS 光谱还观察到了 C₂ 辐射谱,如图 3 所示。图中可明显观察到三段 C₂ 的谱带,其中 460~480 nm 段属于 $\Delta\nu=+1$ 谱带,500~520 nm 段属于 $\Delta\nu=0$,540~570 nm 处段属于 $\Delta\nu=-1$ 谱带。邻氟溴苯分子含有苯环,有多个碳原子。在强激光作用下邻氟溴苯分子发生光解离,易于形成 C₂ 自由基分子,并辐射产生了图中所示的 C₂ 自由基光谱。通过实验验证和数据分析能获悉 C₂ 自由基来自于邻氟溴苯样品里的苯环基团^[15]。同时,也发现了 H _{α} (656.210 nm)、H _{β} (485.372 nm)的特征谱线,经过对照

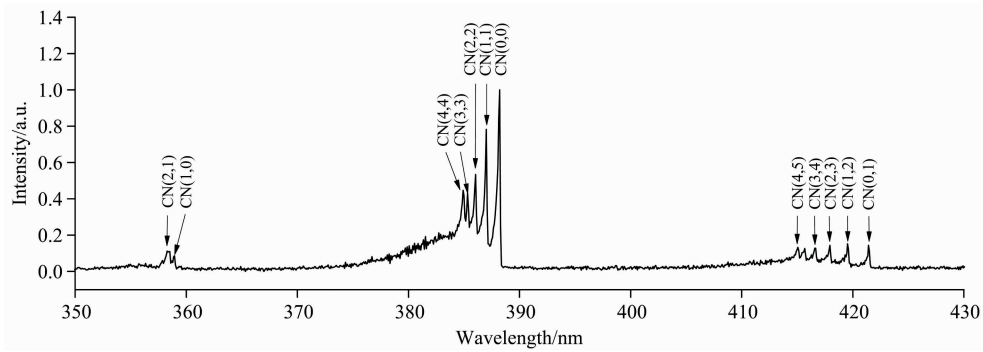


图 2 邻氟溴苯在 310~450 nm 波段的特征光谱图

Fig. 2 Characteristic spectrum of *o*-fluorobromobenzene in 310~450 nm

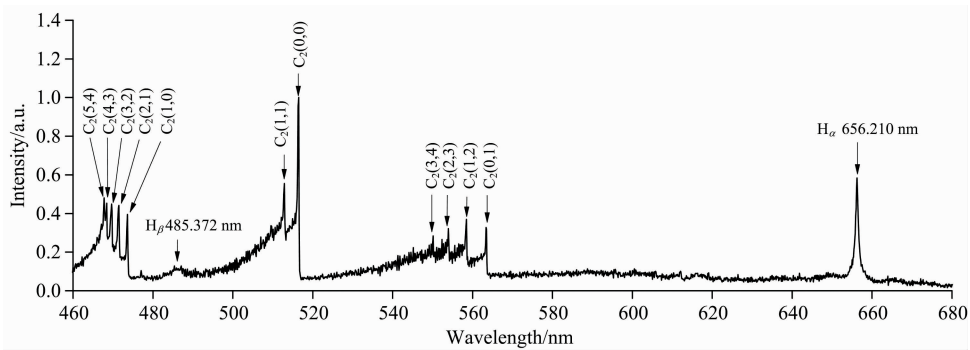


图 3 邻氟溴苯在 450~700 nm 波段的特征光谱图

Fig. 3 Characteristic spectrum of *o*-fluorobromobenzene in 450~700 nm

实验验证, 该谱线多数源于邻氟溴苯分子苯环上的 H 原子, 少部分来自于空气中的 H 元素。

2.4 Raman 光谱检测

VOCs 产生的卤素自由基对大气环境极具威胁, 但其本身也容易与大气中的某些自由基产生氧化反应后并降解, 这对大气环境、人体健康有着重要影响。分子结构对相关氧化降解反应速率有着重要影响, 对于分子结构信息的解析必不可少。LIBS 从原子发射光谱角度分析了 VOCs 组成, 却无法

从分子层面进一步解析。因此, Raman 光谱被引入以对其进行补充。在采集了样本 Raman 光谱的基础上, 使用密度泛函理论 (DFT) 进行理论计算拟合其简正模式振动。

采用 DFT/B3LYP 方法, 6-311G(d, p) 作为基组, 计算全部于 Gaussian09 中完成^[16], 图 4 为实验与理论计算拟合结果。邻氟溴苯分子振动主要分布于 1 750 cm^{-1} 前, 强度较为明显的 4 个振动特征峰(如图中所示, 310, 833, 1 036 和 1 244 cm^{-1})的振动模式在表 1 中给出。4 种振动模式以 C—

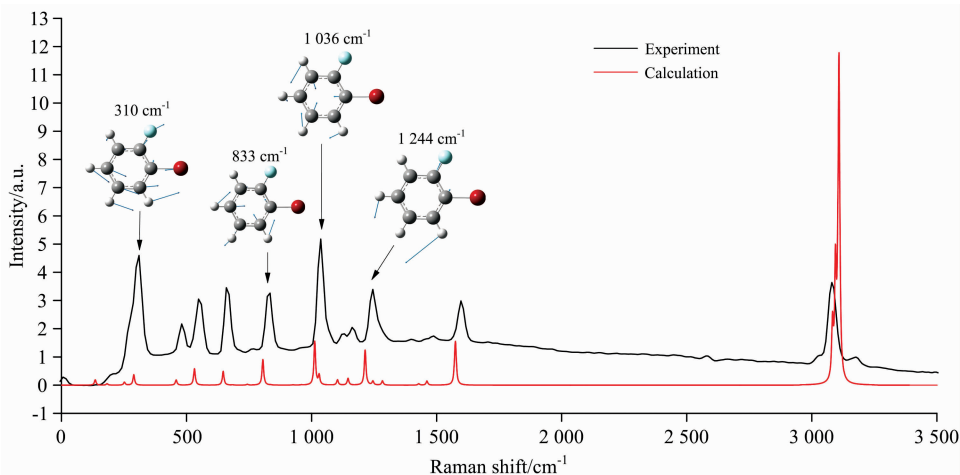


图 4 Raman 光谱实验结果与理论计算结果对比

Fig. 4 Comparison of Raman spectra between experimental result and theoretical calculation result

表 1 振动方式
Table 1 Vibration modes

| 实际实验结果/ cm^{-1} | 理论计算结果/ cm^{-1} | 振动方式 |
|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|
| 310 | 289 | C—H 弯曲振动; C—Br 伸缩振动; C—F 弯曲振动 |
| 833 | 806 | C—H 弯曲振动; C—Br 弯曲振动; C—F 伸缩振动 |
| 1 036 | 1 012 | C—H 弯曲振动; C—Br 伸缩振动 |
| 1 244 | 1 213 | C—H 弯曲振动; C—C 伸缩振动; C—F 伸缩振动 |

H 的弯曲振动为主, 并有 C—F 与 C—Br 弯曲及伸缩振动。同时存在 C—F 与 C—Br 振动的 310 及 833 cm^{-1} 两个特征峰, 可以视作邻氟溴苯分子的指纹光谱。实验证明, 拉曼光谱对于 VOCs 分子结构特征分析具有很好的应用效果。

3 结 论

采用 LIBS 对挥发在空气中的邻氟溴苯 (VOCs) 进行原位在线检测并与测得的空气光谱对比, 根据 NIST 原子光谱数据库对各元素特征谱线进行了识别和标定, 其中明显观察到了 Br 原子谱线 (Br I 827.294 nm , Br I 833.470 nm), 同时也存在空气中所含元素谱线 C, N, O, H (H_α , H_β)。对于产生 CN 自由基及 C_2 产生机理进行了具体讨论, CN 自由

基是由苯环基团上的 C 与空气中的 N 反应生成, 而 C_2 自由来自于邻氟溴苯分子的苯环基团。利用自主研发的 Raman 光谱仪采集了邻氟溴苯的 Raman 光谱。基于密度泛函理论, 在 B3LYP/6-311G 基组水平下对邻氟溴苯的 Raman 光谱进行理论计算并与实验结果进行拟合对比。对实验观察到的 Raman 特征峰进行了标定, 得到并分析了其对应的分子振动模式。强度较高的 4 个峰 (310 , 833 , $1 036$ 和 $1 244 \text{ cm}^{-1}$) 为 C—Br 键及 C—F 键振动表征, 特别是前二者 (310 和 833 cm^{-1}) 同时存在溴、氟原子位移, 可作为该分子的特征光谱指纹对其进行识别。结果表明, 利用 LIBS 技术和 Raman 光谱相结合能够在较短时间内实现对于 VOCs 的准确高效探测与分析, 这为其相关探测工作提供了一种十分具有应用前景的实验探测方法。

References

- [1] Kapma M, Castanas E. *Environmental Pollution*, 2008, 151(2): 362.
- [2] Volkamer R, Jimenez J L, Martini F S, et al. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(17): L17811.
- [3] Guo X Q, Zheng F, Li C L, et al. *Optics and Lasers in Engineering*, 2019, 15: 243.
- [4] Atkinson R. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12-14): 2063.
- [5] Kroll J H, Seinfeld J H. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(16): 3593.
- [6] Guo H, Lee S C, Chan L Y, et al. *Environmental Research*, 2004, 94(1): 57.
- [7] Molina M J, Rowland F S. *Nature*, 1974, 249: 810.
- [8] Li Y D, Yin S S, Yu S J, et al. *Chemosphere*, 2020, 250: 126283.
- [9] Baudelet M, Willis C C C, Shah L, et al. *Optics Express*, 2010, 18(8): 7905.
- [10] Qu Y F, Zhang Q H, Yin W Y, et al. *Optics Express*, 2019, 27(12): A790.
- [11] Fortes F J, Moros J, Lucena P, et al. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(2): 640.
- [12] Ng Y W, Pang H F, Cheung S C. *Chemical Physics Letters*, 2011, 509(1): 16.
- [13] Ram R S, Davis S P, Wallace L, et al. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2006, 237(2): 225.
- [14] Wang L, Yang C L, Wang M S, et al. *Computational & Theoretical Chemistry*, 2011, 976(s1-3): 94.
- [15] Mousavi S J, Farsani M H, Darbani S M R, et al. *Appl. Phys. B*, 2016, 122: 106.
- [16] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. *Gaussian 09, Revision D. 01*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

Online Detection of VOCs Based on LIBS and Raman Spectra

CHEN Geng-yin¹, ZHANG Qi-hang¹, LIU Yu-zhu^{1, 2*}, ZHANGCHENG Yuan-zhe¹, CHEN Yu¹, CHEN Guo-qing¹, HAN Bo-yuan¹, ABULIMITI Bumaliya^{3*}

1. Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China
2. Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAET), Nanjing 210044, China
3. College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

Abstract As the main substance of air pollution, volatile organic compounds (VOCs) have attracted wide attention because of their strong destructive and physiological toxicity to the atmospheric environment. On-line detection of volatile organic compounds in the atmosphere is a very challenging work. In this study, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was combined with Raman spectroscopy to analyze volatile organic compounds from the perspective of atomic emission spectroscopy and molecular structure information, respectively. The elements contained in the air, such as Br characteristic lines and N, O, H were observed in the LIBS spectra obtained by in-situ online detection. The experimental results reflect the detection effect of o-fluorobromobenzene in the air. For the detection of bromine in the atmosphere, LIBS reflects the presence of bromine in the atmosphere and provides a good reference for the study of its reaction mechanism. The mechanism of CN and C2 radical molecules produced by high energy laser was analyzed. The laser pulse can ionize and decompose nitrogen in the air and benzene of o-fluorobromobenzene. The carbon atom in o-fluorobromobenzene reacts with nitrogen in the air to form a high-temperature plasma. The carbon and nitrogen atoms in the plasma can be combined freely to form CN radical and spontaneous emission. The molecular spectrum of spontaneous emission of the free radical can be collected by the optical spectrometer. The o-fluorobromobenzene molecule of the sample to be tested contains a benzene ring, and there are many carbon atoms in the molecule. Under the action of the intense laser, o-fluorobromobenzene is photodissociated, which is easy to form C2 radical molecule, and the spectrum of C2 radical, as shown in the figure is produced by radiation. We can know that C2 radical comes from benzene ring group in o-fluorobromobenzene sample through experimental verification and data analysis. As a supplement to the molecular structure information of volatile organic compounds, the on-line detection of volatile organic compounds was improved by introducing Raman spectra. On the basis of the experimental results of the sample Raman spectrum, the vibration mode and distribution are calculated and fitted with density functional theory (DFT). The characteristic peaks generated by the vibration are calibrated, and the characteristic spectral fingerprints are obtained. The four peaks (310, 833, 1 036, 1 244 cm^{-1}) with higher intensity showed C-Br bond and C-F bond vibration characterization, especially the former two (310, 833 cm^{-1}) had bromine and fluorine atom shifts at the same time, which could be used as the characteristic spectral fingerprint to identify the molecule. The experimental results showed that the combination of LIBS and Raman spectrum was applied to the VOCs on-line detection, which has reference significance and value in its related detection work.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); Raman spectroscopy; Volatile organic compounds

(Received Aug. 31, 2020; accepted Dec. 22, 2020)

CHEN Geng-yin and ZHANG Qi-hang: joint first authors

* Corresponding authors