

基于真空紫外灯的光电离质谱 在催化反应过程监测中的应用

吴称心, 花磊, 陈平, 蒋吉春, 李金旭, 李海洋

(中国科学院大连化学物理研究所, 中国科学院分离分析化学重点实验室,

辽宁省质谱技术与仪器重点实验室, 辽宁 大连 116023)

摘要:催化反应机理研究是一个关键且极具挑战性的课题。在线监测催化反应过程中反应物、中间体和产物, 可为复杂的催化反应网络、反应路径和反应动力学研究提供证据。真空紫外光电离质谱(VUV-PIMS)具有软电离、高灵敏度的优势, 已成为备受关注的催化反应实时在线监测技术。本文综述了VUV-PIMS技术的发展情况, 特别是基于真空紫外灯的光电离源研究进展, 介绍了其在催化反应过程中稳定产物和活性中间体实时在线监测方面的最新应用, 并针对催化反应过程精准表征的需求, 对VUV-PIMS未来的发展趋势进行展望。

关键词:光电离质谱; 真空紫外灯; 催化反应; 活性中间体; 在线监测

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2024)01-0044-13

doi: 10.7538/zpxb.2023.0103

Application of Vacuum Ultraviolet Lamp-based Photoionization Mass Spectrometry in the Monitoring of Catalytic Reaction Processes

WU Chen-xin, HUA Lei, CHEN Ping, JIANG Ji-chun, LI Jin-xu, LI Hai-yang

(Liaoning Key Laboratory of Mass Spectrometry Technology and Instrumentation,

Key Laboratory of Separation Science for Analytical Chemistry,

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: The study of catalytic reaction mechanism is a critical and extremely challenging project. Online monitoring of reactants, intermediates and products during catalytic reactions can provide key evidence for the in-depth study of complex catalytic reaction networks, reaction pathways and reaction kinetics. As an online mass spectrometry based on soft ionization technique, vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry (VUV-PIMS) has proven itself as a versatile and powerful analytical technique for online and real-time process monitoring, which has gradually become a highly concerned characterization technique for catalytic reaction processes due to its advantages of high molecular ion yield, simple spectrum interpretation and high sensitivity. Compared with other commonly used synchrotron radiation and laser-based VUV light sources, the low

pressure discharge lamps filled with various rare gases are compact, easy to operate, and low cost, such as krypton discharge lamps. However, the relatively low photon intensity of these lamps limits their applications. The efforts have been taken to develop stronger VUV light sources or lamp-based efficient combined ion sources to solve this issue. In this paper, the development of VUV-PIMS technology, especially the research progress of photoionization ion sources based on the VUV lamp, were reviewed, such as high-pressure photoionization (HPPI) source, single photon ionization-photoelectron ionization (SPI-PEI) combined ion source, and single photon ionization-chemical ionization (SPI-CI) combined ion source. By combining capillary sampling technology or molecular beam sampling technology, the applications of VUV-PIMS for real-time and online monitoring of stable products and active intermediates in catalytic processes were introduced, such as ammonia synthesis, methane/ethane catalytic conversion, methanol to olefins. The applications in online monitoring of these catalytic reaction processes exhibited an excellent performance and wide potential applications of VUV-PIMS in process monitoring and reaction mechanism research. Finally, the future development trend of VUV-PIMS was prospected for the application requirements of accurate characterization of catalytic reaction process.

Key words: photoionization mass spectrometry (PIMS); vacuum ultraviolet lamp; catalytic reaction; active intermediates; online monitoring

催化涉及到许多与人类生产生活相关的化学反应^[1-2],如合成氨、甲烷转化、甲醇制烯烃、合成气转化等,是解决能源利用和环境污染、生产化学品等领域的关键技术之一。对潜在化学机制与反应机理的研究是优化催化反应获得高选择性和高转化率的关键,可为工艺优化和新型高效催化剂设计提供指导。催化剂表面的活性位点选择性地加快反应速率,由于反应过程中活性位点的动态变化与短寿命反应中间体之间复杂的相互作用,使反应机理研究成为一项关键而又具有挑战性的课题。催化反应过程监测能够实时获取催化反应的中间体及产物、反应路径和反应动力学等信息,可为反应机理研究提供直接证据。目前,红外光谱^[3]、拉曼光谱^[4]、X射线光电子能谱^[5]、电子顺磁共振光谱^[6]和固态核磁共振光谱(NMR)^[7]等多种先进的谱学技术已广泛应用于监测和表征催化反应过程中催化产物的演变过程与反应路径。光谱技术能够实时获得化学键及官能团变化信息,多用于催化剂的原位表征,但在分析组分复杂的反应产物和中间体时,谱峰易重叠且定量分析能力不足。如,NMR具有较强的物种和结构分辨能力,但其信号灵敏度相对较

低,需要较长时间才能达到高分辨率,因此对反应快速变化体系及低含量物种的检测效率不高,常需使用特殊制备、价格昂贵的同位素(¹³C、¹⁵N等)富集反应物。质谱技术可以根据质荷比不同而同时检测反应物、中间体和产物,具有分析速度快、谱峰分辨率和检测灵敏度高的特点,已逐渐发展成催化反应过程监测的重要表征手段之一。

电子轰击电离(EI)是一种经典的质谱电离方法,其谱图重现性好,借助 NIST 数据库可以对未知物的碎片进行基于统计的分子识别,便于确定未知化合物的分子结构^[8]。然而,由于EI使用的电子能量为 70 eV,被分析物在电离过程中的碎片化程度较高,对于复杂组分的混合物易发生谱峰重叠,难以识别单个化合物的质谱信息,通常需要结合气相色谱(GC)等预分离方法,但 GC 法的分析速度慢,不适用于分析快速变化过程。此外,传统 EI 源使用加热的灯丝作为电子束源,为保护灯丝不被氧化,电离源腔体必须保持较高的真空度,从而限制了仪器的检测灵敏度。

近年来,光电离质谱以软电离、高灵敏度的优势逐渐发展成为一种强有力的催化反应实时

在线监测技术。从电离机理角度来看,光电离技术可以分为共振增强多光子电离(REMPI)^[9]和真空紫外单光子电离(VUV-SPI)^[10]。其中, REMPI对芳香烃具有较高的选择性和敏感性,可以实现极高的检测灵敏度,但由于选择性较高,限制了实际应用范围,使其难以成为通用的质谱电离方法^[11]; VUV-SPI 仅需光子能量高于待测物分子的电离能即可实现电离,产物以分子离子为主,碎片干扰小,灵敏度高,是一种通用的软电离技术^[12]。

本文将介绍 VUV-SPI 电离技术,综述用于催化反应过程监测的 VUV 光电离质谱装置,特别是基于真空紫外灯的光电离源研究进展,介绍光电离质谱在不同催化反应过程中实时在线监测稳定产物和活性中间体的最新应用,并展望未来的发展趋势。

1 VUV 光电离技术

电离源不仅决定质谱图的特征,在很大程度上还决定整个仪器的灵敏度,是能否实现在线监测的关键性因素。围绕 VUV 光电离源灵敏度和可电离化合物的覆盖度,电离源性能的提升主要基于 3 个方面:1) 发展简单、易用的高光强 VUV 光源;2) 改进电离区设计,提高离子产率;3) 开发光电离-化学电离复合电离源技术,通过引入丙酮、二溴甲烷等试剂分子产

生试剂离子,诱导发生化学电离,提高电离效率,拓宽可分析化合物的范围。

1.1 VUV 光源

VUV 光源可由同步辐射光源、激光器或低压惰性气体放电 VUV 灯提供。常见的用于催化反应过程监测的光电离质谱装置包括同步辐射真空紫外光电离质谱(SVUV-PIMS)^[13-17]、光电子光离子符合(PEPICO)光谱^[18-19]和基于 VUV 灯的光电离质谱,其中 SVUV-PIMS 与 PEPICO 光谱均采用同步辐射产生的真空紫外光作为光源。同步辐射光源具有光束发散程度小、光通量高、波长可调以及性能稳定等优点,可最大限度地减少碎片干扰,并可通过光子能量扫描获得光电离效率谱(PIE)曲线,用于鉴别同分异构体。常见的用于催化反应检测的 SVUV-PIMS 系统由高温催化反应器和分子束质谱组成,其结构示于图 1a。催化剂装载于石英管式反应器的固定床上或沉积在管式反应器的内壁上;反应混合气体由质量流量控制器送入位于差分泵室前部的反应器;逸出反应器的分子束由锥形孔 Skimmer 提取,并送入电离室;在电离室中,气相分子被同步辐射光源发出的特定光子能量的 VUV 光电离。SVUV-PIMS 在检测催化反应中自由基与活泼中间体方面取得了较多成果,如对甲烷氧化偶联反应中 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基^[20]、乙烷氧化脱氢反应中 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$

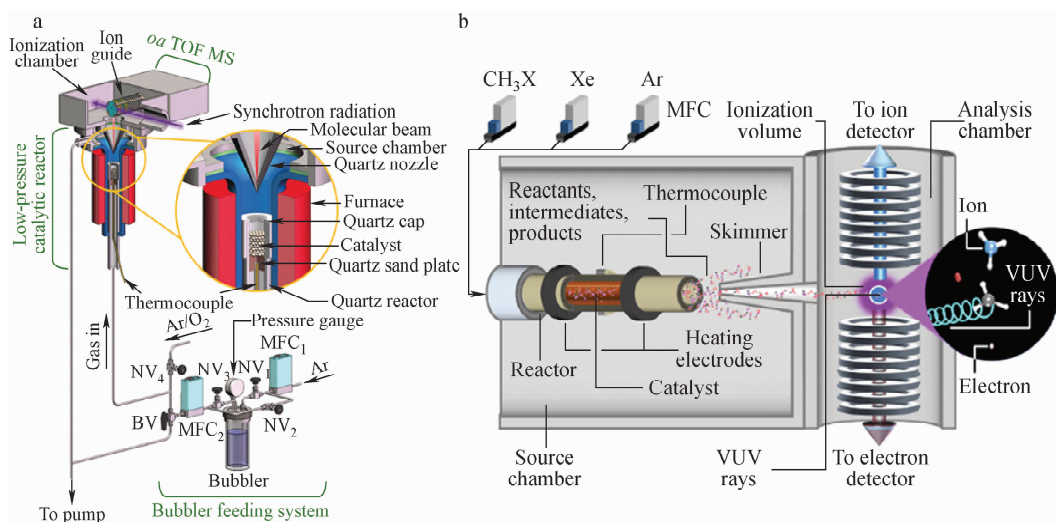


图1 原位催化反应器与 SVUV-PIMS 系统示意图^[23] (a), 用于催化反应检测的 PEPICO 反应器装置^[26] (b)

Fig. 1 Schematic setup of an *in situ* catalytic reactor connected with the SVUV-PIMS system^[23] (a),

PEPICO reactor for detection in catalysis^[26] (b)

自由基^[21]、丙烷氧化脱氢反应中 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 自由基^[22]以及甲醇制烯烃反应中的甲醛^[23]、合成气制烯烃反应中的乙烯酮中间体^[24]等检测。

PEPICO 光谱是随第三代同步加速器设备出现的新技术,可同时记录光电子动能以及来自同一电离事件的光离子延时,获得质量选择阈值光电子谱(ms-PEPICO),其结合了质谱的优点和阈值光电子能谱的异构体选择性优势,可实现同分异构体和同重化合物的鉴别。常用于催化反应检测的 PEPICO 反应器装置^[25-26]示于图 1b。反应物被送入放置在真空室中、含有催化剂床的预热反应器,流出物从反应器膨胀到高真空(10^{-2} Pa)形成分子束,被同步辐射光源发出的特定光子能量的 VUV 光电离产生阳离子和光电子,它们在相反的方向上被加速,并被检测器检测。PEPICO 光谱已在催化反应中活泼自由基和烯酮中间体的检测应用方面取得重要进展^[16-17]。然而,同步辐射装置的体积庞大、结构复杂、价格昂贵,且较为稀缺,其应用具有一定的局限性。

VUV 灯具有结构小巧、易于操作的优势,基于 VUV 灯的光电离质谱在催化反应过程监测方面的应用越来越多。VUV 灯释放的光子能量与灯内放电气体的种类有关,如氙气(Xe)、氪气(Kr)和氩气(Ar)等。其中,最常用的 VUV-Kr 灯释放的光子能量为 10.6 eV(20%)和 10.0 eV(80%),略高于大部分挥发性有机物(VOCs)的电离能,因此适用于 VOCs 的软电离分析。然而,通常 VUV 放电灯的光通量相对较低,仅约为 10^{12} 光子/s,限制了检测灵敏度及其在光电离质谱中的应用。Zimmermann 等^[27-28]开发了高强度电子泵浦稀有气体准分子灯(EBEL),光通量达 $10^{13} \sim 10^{14}$ 光子/s,对甲苯的检出限达 0.14 mg/m^3 。Shu 等^[29-31]开发了 VUV 射频 Kr 放电灯,光通量约为 5×10^{14} 光子/s(123.9 nm),对苯、甲苯、乙苯等的检出限达 ng/m^3 量级;随后,该团队还发展了利用微通道板作为光窗材料的高通量极紫外光源,光波长为 73.6 nm(16.9 eV),对 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 和 CCl_4 的检出限为 $0.095 \sim 0.129 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ^[32]。Li 等^[33]开发了基于无光窗式射频放电灯的高气压单光子电离源,不仅可以避免 VUV 灯光窗污染造成的信号衰减问题,

还可以更换不同的放电气体(Ar、Kr 等),扩大了分析物的检测范围,并有效减少或消除碎片离子的产生,对乙烯、丙烯的检出限分别低至 0.021 、 0.018 mg/m^3 ;将其应用于甲醇制烯烃初始反应阶段短链烯烃产物以及中间产物的实时在线检测,捕捉到乙烯先于丙烯生成,为研究第 1 个 C—C 键的形成机理提供了有力的数据支撑。

1.2 基于 VUV 灯的光电离源

1.2.1 高气压光电离源(HPPI) 从朗伯比尔定律可以得出离子产生速率与电离区气压成正比^[34],因此提高电离区气压有助于提高灵敏度。Hua 等^[35]设计了中等真空光电离源(MVP-SPI),气压范围为 $1 \sim 100 \text{ Pa}$,并以苯、甲苯和二甲苯为例,对光电离长度和电离区气压进行优化。研究发现,电离区气压从 2 Pa 提高到 30 Pa 的过程中,苯、甲苯和二甲苯的信号强度迅速提高;与 2 Pa 相比, 30 Pa 时的信号强度提高了约 25 倍。Xie 等^[36]结合臭氧分解衍生化技术发展了单光子电离飞行时间质谱(SPI-TOF MS)法,快速测量了线性长链烯烃同分异构体的双键位置,实现了烯烃同分异构体不同双键位置的准确快速测定。然而,当电离区气压继续升高时,信号强度开始下降,这是因为随着电离区气压的升高,离子在传输过程中发散严重,离子传输效率变差。随后,Wang 等^[34]提出了新型 HPPI 电离源技术,引入射频四极杆作为离子传输系统的重要组件对离子进行高效地整形和传输,通过将电离区气压提升至 700 Pa ,增加样品分子数密度,提高光电离的检测灵敏度。在无需任何前处理,相对湿度 100% (37°C)条件下,HPPI 对小分子挥发性代谢物的检出限低至 ng/m^3 量级。HPPI 保留了传统光电离的软电离特性,主要生成待测物的分子离子峰和准分子离子峰,谱图解析简单。结合末端缓冲呼出气体采样技术,HPPI-TOF MS 可实现人体呼出气中小分子挥发性代谢物的高灵敏在线检测。

1.2.2 光电离-光电子电离(SPI-PEI)复合电离源 由于 VUV-SPI 无法有效电离和检测电离能高于光子能量的化合物分子^[10],因此,为拓宽可检测物质的范围,针对电离能高于 10.6 eV 的化合物无法被 Kr 灯电离的问题,Wu 等^[37]利用静电场调控 VUV 光照射在金属电

极表面产生光电子的能量,结合磁场使光电子螺旋运动,开发了可快速切换的 SPI/PEI 复合电离源,实现了 HCl 、 SO_2 、 SF_6 等高电离能化合物的电离和检测,克服了热灯丝对高真空度的要求和不耐氧化的缺点。Guo 等^[38]将 SPI-PEI 光电离质谱用于基于吸附法分离 CH_4/N_2 混合物中分子筛的动态穿透实验,在线检测出口气体组成(CH_4 、 N_2 等小分子),定性和定量分析材料的吸附分离性能。

1.2.3 光电离-化学电离(SPI-CTI)复合电离源

当电离区气压提高至几十 Pa 以上时,在电离源内会诱发一些离子分子反应,即化学电离,为分析物分子的电离提供了另一种通道,可提高光电离截面较小物质的电离效率。下面将分别介绍单光子电离-电荷转移复合电离源(SPI-CTI, O_2^+ 试剂离子)、单光子电离-质子转移反应复合电离源(SPI-PTR, H_3O^+ 试剂离子)、单光子电离-二溴甲烷阳离子复合电离源(SPI-PDCI, CH_2Br_2^+ 试剂离子)等几种 SPI-CTI 复合电离源。

1) SPI-CTI 复合电离源。SPI 对氨分子等的直接电离效率较低,为此,Xie 等^[39]发展了以 O_2^+ 作为试剂离子的 CTI 电离方法,其工作原理示于图 2a。 O_2 试剂气体和待测气体样品分别通过进样毛细管 FSC1 和 FSC2 进入电离区,其中, O_2 试剂气体进入灯头电极 SE1 和光电子发射电极 SE2 之间的区域,待测气体样品进

入 SE2 与 Sampler 电极之间的离子引出电极区域。VUV 光照射到 SE2 电极上产生的光电子在加速电场加速下获得足够的能量,通过光电离将 O_2 试剂气体分子电离,产生的 O_2^+ 试剂离子经 SE2 上小孔传输至电离区域,与样品分子之间发生电荷转移电离,得到样品分子离子。与 SPI 电离相比,CTI 电离模式下 NH_3 的检测灵敏度提高了 100 倍,示于图 2b。由于 VUV-Kr 灯光窗污染及光电子发射电极表面氧化等原因,试剂离子 O_2^+ 的强度呈逐渐衰减趋势。基于上述问题并结合电离源内 NH_3 的 CTI 反应动力学原理设计了自动校正程序,通过调节灯头电极电压的大小获得能量不同的光电子,使光电离得到的 O_2^+ 强度保持相对稳定,从而得到相对稳定的样品离子信号。Chen 等^[40]在 SPI 电离源中加入射频调控的准离子阱,发展了准离子阱化学电离(QT-CTI)源,利用射频场下的准离子阱作用约束离子运动,增加 O_2^+ 试剂离子与样品分子的碰撞频率,从而提高化学电离效率,与 VUV-SPI 相比,该方法对芳香烃、氯代烃和硫化物等多种化合物的信号强度提高了 12~118 倍。Wang 等^[41]发展了基于 O_2^+ 试剂离子的高气压光电离源,将电离源气压提高至 1 000 Pa,利用碰撞去活化效应实现了对光电离截面低、电离能高的短链正构烷烃($\text{C}_3\sim\text{C}_6$)的高效软电离,获得准分子离子 $[\text{M}-\text{H}]^+$ 。

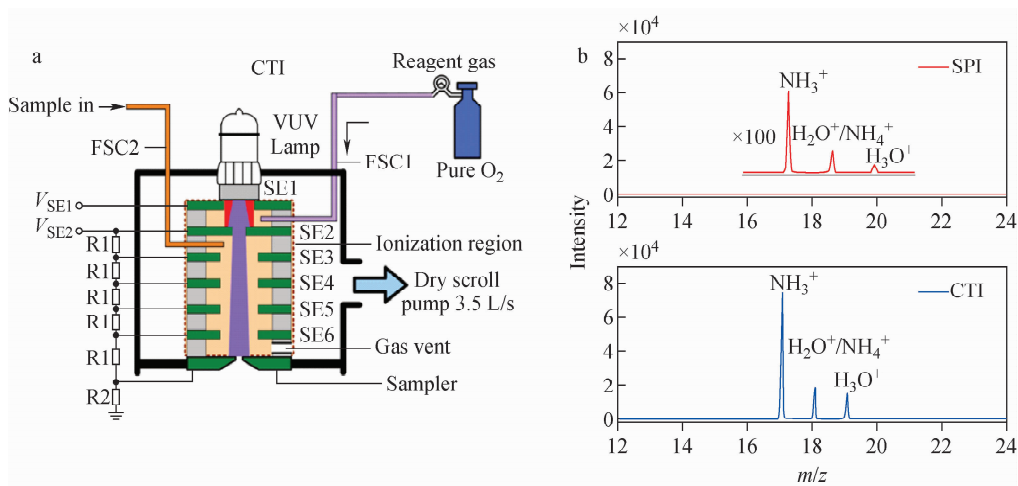


图 2 SPI-CTI 复合电离源 CTI 电离模式(a), CTI 和 SPI 模式下的氨信号强度(b)^[39]

Fig. 2 CTI ionization mode of SPI-CTI ionization source (a), the ammonia signal strength in CTI and SPI modes (b)^[39]

2) SPI-PTR 复合电离源。基于 H_3O^+ 的质子转移反应电离对质子亲和势高的强极性化合物的电离效率较高,可以弥补光电离对这部分化合物(如小分子醛、醇、酸等)光电离截面低的缺点。因此,针对 VUV-SPI 对小分子含氧有机物检测能力不足的问题,Wan 等^[42]发展了新型非均匀场高压光电离/光致化学电离 (NEF-HPPI/PICI)复合电离源,示于图 3a。该分区电离源可以在高压光电离 (HPPI) 和光致化学电离 (PICI) 两种模式下工作。HPPI 模式下,电离过程以 SPI 为主;PICI 模式下,经电场加速后的光电子电离相对湿度 100% 的氦气

中 H_2O 分子,产生高强度的 H_3O^+ 试剂离子,通过 PTR 反应实现了质子亲和势较高的含氧化合物(如甲醇、甲酸、丁酮、乙醚等)的高效电离,检出限低于 $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在三区电离区内设计了 1 个源内离子解离和聚集区 E3,通过调节该区的电场强度,并使用高纯 He 作为载气,不仅大大减少了团簇离子的形成,而且极大地提高了离子的传输效率。结果表明,该电离源对 $[\text{M}_2]^+$ 和 $[\text{MH}]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2$) 表现出良好的团簇解离性能,HPPI 模式下的分子离子 M^+ 和 PICI 模式下的质子化分子离子 $[\text{MH}]^+$ 的产率均超过 80%,示于图 3b。

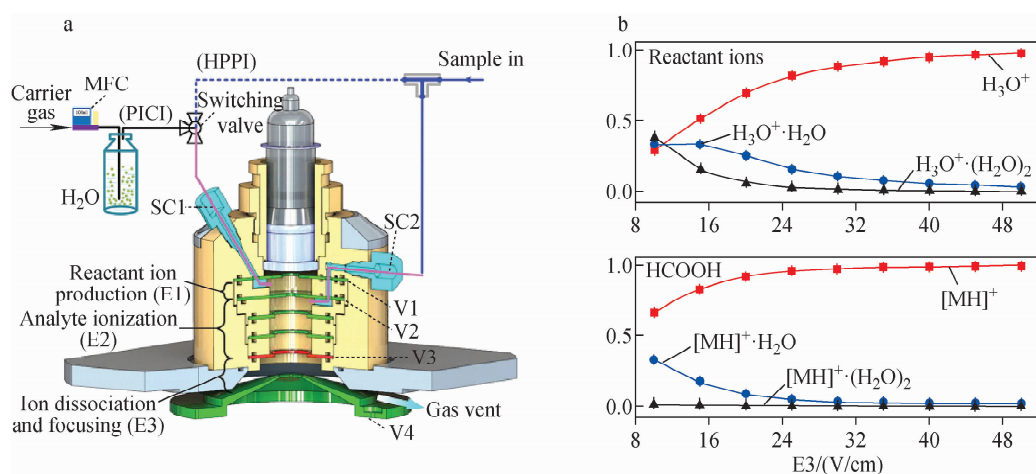


图 3 基于 VUV-Kr 灯的 NEF-HPPI/PICI 电离源剖面图(a),试剂离子 $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2$) 与甲酸产物离子 $[\text{MH}]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2$) 的产率随 E3 区电场强度的变化(b)^[42]

Fig. 3 Cutaway diagram of the VUV-lamp-based NEF-HPPI/PICI source (a), the yield of reagent ion $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2$) and formic acid product ion $[\text{MH}]^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1, 2$) varies with the electric field intensity in the E3 region (b)^[42]

3) SPI-PDCI 复合电离源。Jiang 等^[34]发展了新型的光致 CH_2Br_2^+ 阳离子化学电离源,在电离源气压 500 Pa 的条件下,二溴甲烷 (CH_2Br_2 , $IE=10.41 \text{ eV}$) 试剂气体直接发生光电离产生大量的 CH_2Br_2^+ 试剂离子,样品分子通过与 CH_2Br_2^+ 离子发生电荷转移和离子缔合化学反应而被有效电离。相比 VUV-SPI, PDCI 显著提高了样品中高电离能化合物的电离效率,如 2-丙醇、3-氯丙烯和乙酸乙酯等化合物的信号强度提高超 100 倍。将 PDCI-TOF MS 应用于分析挥发性含硫化物(VSCs),使硫化氢 (H_2S)、甲硫醇 (CH_3SH)、二硫化碳 (CS_2) 等信号

强度提高了 1 个数量级以上,检出限 ($S/N=3$) 达 $0.015 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。另外, H_2S 、 CH_3SH 和 CS_2 还可与 CH_2Br_2^+ 试剂离子形成特异性加和离子 $[\text{M}+\text{CH}_2\text{Br}_2]^+$,避免小质量歧视,增强谱图的物质识别能力。PDCI-TOF MS 已成功用于健康人呼出气体中 VSCs 浓度分布的研究,以及下水道中 VSCs 浓度日间变化的测量。

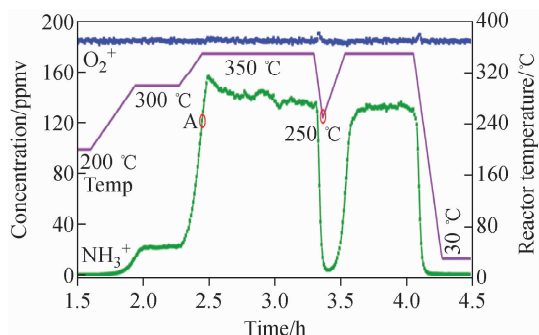
2 VUV 光电离质谱在催化反应过程监测中的应用

2.1 催化反应稳定中间体及产物监测

对于催化反应中的稳定中间体及产物可采

用毛细管进样技术进行采集,该技术结构简单、进样量小,不会对催化反应过程造成干扰^[43-44],并且可以根据需要选择不同内径和长度的石英或金属毛细管,对于沸点高、挥发性弱的物质需将其加热解吸并通过载气携带通过毛细管进入电离区,同时加热毛细管以减少内壁吸附。光电离质谱结合毛细管进样技术能够实现催化反应稳定产物的实时在线监测,已成功应用于合成氨反应、甲烷/乙烷催化转化、CO₂加氢制甲醇^[45]、甲醇制烯烃^[25]等反应的在线监测。

2.1.1 合成氨反应监测 氨是氮肥的原料和潜在的无碳能源载体,随着社会经济的的发展和人口的不断增长,氨的需求量日益增大,合成氨工业在全球范围内迅速发展。但工业合成氨需要高温高压的条件,如通常使用的 Haber Bosch 工艺。为了克服工业合成氨的高能耗、高成本等缺点,研究人员不断改进氨的合成工艺,探索中低温、常压等温合成条件下的相应催化剂。常规的电导率仪检测氨浓度的灵敏度相对较低(最低检出限约为 15.21 mg/m³),无法满足低浓度氨检测的需求。Xie 等^[39]将 SPI-CTI 电离源与 TOF MS 结合,成功用于催化合成氨反应的长期在线监测,NH₃ 在 0.15~760 mg/m³ 范围内具有良好的线性关系,定量限达 0.058 mg/m³ (S/N=10),能够检测到温和反应条件下产生的低浓度 NH₃,快速获得稳定条件下产物 NH₃ 的平衡浓度,提高了实验效率,同时追踪到短时间内催化剂的变化信息,便于催化剂的活性评价,CTI-TOF MS 在线监测催化合成氨反应过程中 NH₃ 浓度随温度的变化趋势示于图 4。Chen 等^[46]使用基于铁和三维石墨烯的催化剂 Fe@3D Graphene 在光照下光催化合成氨,利用 CTI-TOF MS 证明了反应产物氨的形成,并通过大气压负离子质谱检测到中间体 N₂H₄,辅助证明了该反应机理为预解离的氢原子与 N₂ 分子结合生成中间产物 N₂H₂ 和 N₂H₄,随后 N—N 键断裂生成 NH₃。Chen 等^[47]采用 CTI-TOF MS 实现了 Ba₂RuH₆/MgO 催化剂在较低反应温度下(<373 K)的合成氨产物检测,Ba₂RuH₆/MgO 催化剂温度为 348、323 K 时的产氨浓度分别为 3.8 和 1.5 mg/m³。



注:蓝色、紫色和绿色线分别代表
O₂⁺试剂离子强度、温度和 NH₃⁺强度

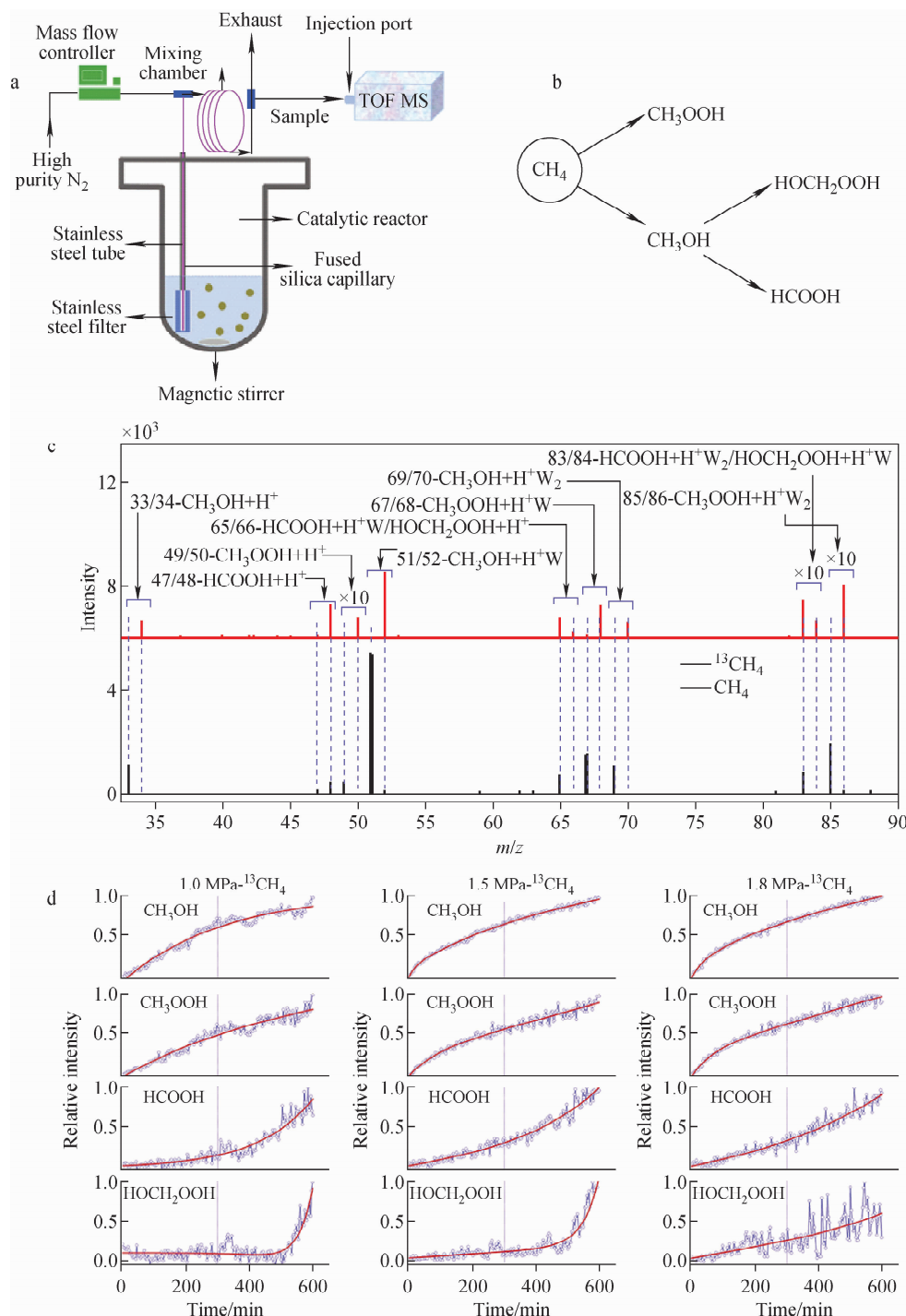
图 4 CTI-TOF MS 在线监测催化合成氨
反应过程中 NH₃ 浓度随温度的变化趋势^[39]

Fig. 4 Variation trends of NH₃ concentration during
catalytic ammonia synthesis reaction process
with temperatures by CTI-TOF MS^[39]

2.1.2 甲烷/乙烷催化转化反应监测 将甲烷或乙烷直接转化为高附加值化学品是催化领域的一大挑战,通常需要输入高能量以克服反应势垒。石墨烯限域的单铁原子非贵金属催化剂可在温和条件下将甲烷或乙烷直接转化为含氧的 C1 产物。Wan 等^[42]将 SPI-PTR TOF MS 分析系统应用于甲烷催化转化反应产物的原位、实时、连续检测,成功解决了含氧 VOCs 产物电离过程中团簇离子或碎片离子对谱图定性的干扰,并捕捉到甲烷催化转化反应的不稳定过氧化中间体,如甲基过氧化氢(CH₃OOH)和羟甲基过氧化氢(HOCH₂OOH),更加准确地反映了真实条件下反应产物的化学变化信息,展示了该分析系统在过程监测、反应机理研究和在线质量控制等方面的潜力。Deng 等^[48-49]将原位光电离质谱应用于甲烷及乙烷催化转化机理的研究,其中甲烷室温催化转化反应的表征示于图 5,成功检测到典型的反应产物与稳定中间体,如 CH₃OH(甲醇)、CH₃OOH、HCOOH(甲酸)、HOCH₂OOH 等,并对不同压强下这些物质的变化规律进行监测。结合 NMR 技术与密度泛函理论(DFT)计算,推测甲烷催化转化机理为:CH₄ 首先氧化为 CH₃OH 和 CH₃OOH,CH₃OH 进一步氧化为 HOCH₂OOH 和 HCOOH。同理,推测乙烷催化转化机理为:乙烷通过单键氧化生成 CH₃CH₂OH 和 CH₃CH₂OOH,然后进一步氧化生成 CH₃COOH

和 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ 。Deng 等^[50] 进一步将原位光电离质谱与 NMR 结合,用于研究温和条件下甲烷在 ZSM-5 束缚的 Fe 位点催化剂上高效

转化为甲酸,结果表明,甲烷氧化为甲酸的反应中间产物为 CH_3OH , H_2O_2 在反应过程中发挥了重要作用。



注:a. 反应装置设计与原位光电离质谱;b. FeN_4/GN 催化剂上甲烷氧化的可能反应途径;

c. 甲烷室温催化转化的典型反应产物物质谱图;d. 压强为 1.0、1.5 和 1.8 MPa 的 $^{13}\text{CH}_4$ 反应中得到的 TOF MS 数据

图 5 原位光电离质谱表征甲烷室温催化转化反应^[48]

Fig. 5 Characterization of the catalytic conversion mechanism of methane at room temperature by *in situ* PIMS^[48]

2.2 催化反应活性中间体检测

催化反应中间体活性高、寿命短,其检测极具挑战。由于毛细管部分子间的剧烈碰撞,常规的毛细管进样方式不适合活性中间产物的捕集。分子束采样^[51]利用小孔两端较大的气压差,使气流经过直径几十到几百 μm 的小孔进样,通过绝热膨胀,在小孔后端形成“自由射流膨胀”的超声分子束。束内的分子碰撞频率大幅减小,速度方向较单一,束强度易于控制,示于图 6。化学反应是由分子间碰撞介导的,

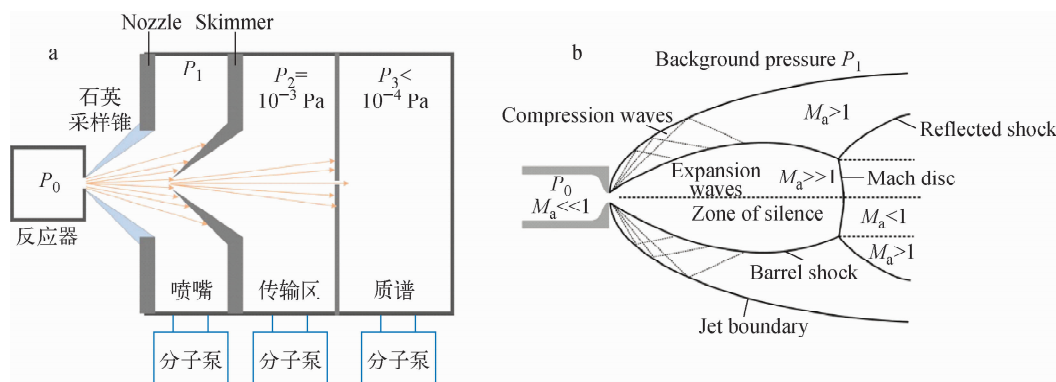


图 6 分子束质谱的超声分子束采样(a),自由射流膨胀的结构(b)

Fig. 6 Molecular beam formation in the molecular beam mass spectrometer (a), the structure of free jet expansion structure (b)

Schlögl 等^[52-53]提出了一种阈值 EI-分子束质谱系统,结合催化壁式反应器研究高温催化反应,将该系统用于在线测量 CH_4 在 Pt 催化剂上发生部分氧化反应产生的气相瞬态中间体,成功检测到 $\cdot\text{CH}_3$ 自由基,并发现其与 C2 产物的生成有关。与 EI 电离相比,光电离质谱结合分子束采样技术在催化反应活性中间体检测方面已取得了较好发展。目前,已有 SVUV-PIMS 在催化反应活性自由基^[20-22]和活泼中间体^[23-24,54]检测方面的综述^[13,19],本文将主要介绍基于 VUV 灯的分子束质谱技术在自由基与活性中间体检测中的应用。

Bao 等^[55]采用 VUV 灯光电离-分子束质谱检测到甲烷无氧催化转化制乙烯、芳烃和氢气过程中产生了甲基自由基,证实该反应为自由基反应过程。基于 VUV-Kr 灯设计了分子束质谱和 U 型管催化反应器,示于图 7。U 型管出口直接连接尾气,右侧喷嘴直径为 0.1

mm,可使反应气处于常压气氛,使反应条件与实际反应一致,保证了原位实验的准确性。当催化剂质量为 0.75 g,温度为 950 $^{\circ}\text{C}$,空速为 4 840 $\text{mL/g}_{\text{cat}}/\text{h}$ 时,测得的质谱图示于图 7c,可以清晰地看到 m/z 15 处的 $\cdot\text{CH}_3$ 谱峰,另外还观察到 m/z 28(乙烯)、40(丙炔)、42(丙烯)、78(苯)、92(甲苯)和 128(萘)。

3 总结与展望

本文主要介绍了基于 VUV 灯的光电离源技术的发展,以及光电离质谱在催化反应稳定中间体、产物和活性中间体检测方面的应用。由于光电离源技术的不断发展和质谱性能的不断提升,光电离质谱为深度理解催化反应机理提供了重要的实验工具。

基于催化反应过程中反应物、中间体和产物的检测,光电离质谱仪器性能的提升将主要围绕以下 3 个方面:1) 提高质谱分辨率,有助于去除相邻化合物的干扰,提高催化反应复杂

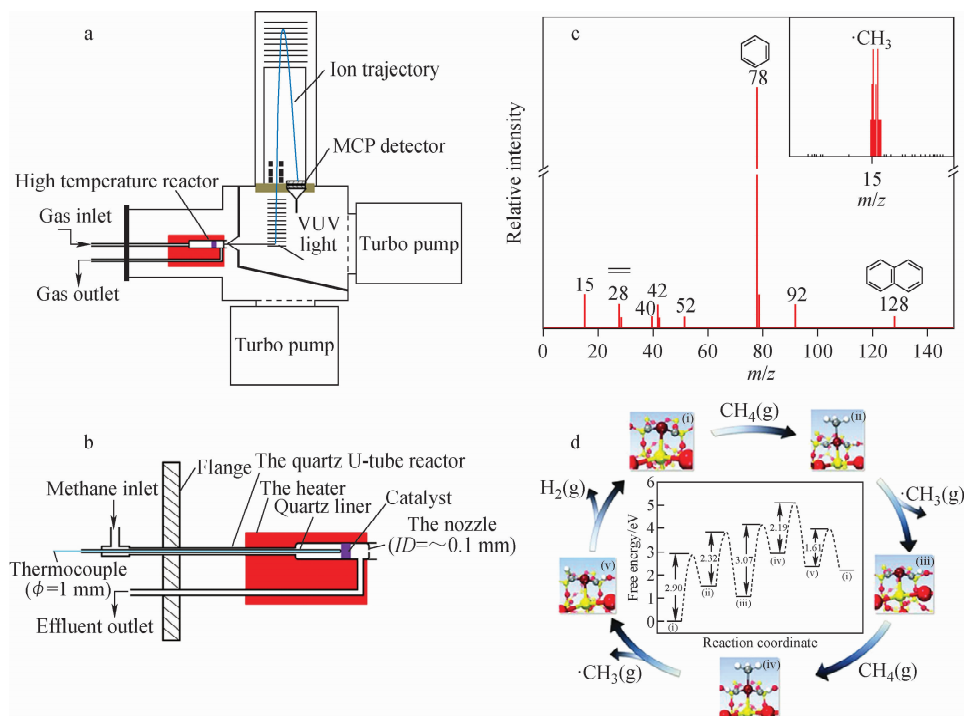


图7 VUV 灯光电离-分子束质谱和反应装置组合示意图(a),反应器示意图(b),
950 °C 条件下的质谱检测结果(c),甲烷催化转化循环示意图(d)^[55]

Fig. 7 Schematic of the molecular beam mass spectrometry system coupled to a catalytic reactor (a), schematic of the catalytic reactor (b), analysis of the effluent generated in the reactor at 950 °C (c), the catalytic recycle of direct convert methane (d)^[55]

组分的定性与定量分析能力。2) 提高检测灵敏度,有利于低浓度中间体、自由基的检测,甚至从反应初期开始即可准确获得目标物的产率,有利于深入理解反应机理。例如,虽然通过SVUV-PIMS 和 PEPICO 光谱分别在合成气制烯烃和甲醇制烯烃中检测到烯酮,但由于其稳定性和浓度低,目前只能从理论上研究其在反应初始阶段的作用。如果能够进一步提高烯酮检测的灵敏度,研究其在反应过程中的变化规律,可深入理解合成气制烯烃与甲醇制烯烃的作用机理。3) 与光谱、核磁共振等其他技术联用鉴别同分异构体等物质,更加全面地表征催化反应过程。

参考文献:

- [1] SCHLOGL R. Heterogeneous catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(11): 3 465-3 520.
- [2] LIU Y, DENG D, BAO X. Catalysis for selected C1 chemistry[J]. *Chem*, 2020, 6(10): 2 497-2 514.

- [3] DING K, GULEC A, JOHNSON A M, SCHWEITZER N M, STUCKY G D, MARKS L D, STAIR P C. Identification of active sites in CO oxidation and water-gas shift over supported Pt catalysts[J]. *Science*, 2015, 350(6 257): 189-192.
- [4] HESS C. New advances in using Raman spectroscopy for the characterization of catalysts and catalytic reactions[J]. *Chem Soc Rev*, 2021, 50(5): 3 519-3 564.
- [5] LIU Z, HUANG E, OROZCO I, LIAO W, PALOMINO R M, RUI N, DUCHOÑ T, NEMŠÁK S, GRINTER D C, MAHAPATRA M. Water-promoted interfacial pathways in methane oxidation to methanol on a CeO₂-Cu₂O catalyst[J]. *Science*, 2020, 368: 513.
- [6] ZHANG C, LIU X, JIANG M, WEN Y, ZHANG J, QIAN G. A review on identification, quantification, and transformation of active species in SCR by EPR spectroscopy[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(11): 28 550-28 562.

- [7] JAEGER N R, MUELLER K T, WANG Y, HU J Z. Variable temperature and pressure operando MAS NMR for catalysis science and related materials[J]. *Acc Chem Res*, 2020, 53: 611-619.
- [8] MARK T D. Fundamental-aspects of electron-impact ionization[J]. *Int J Mass Spectrom Ion Processes*, 1982, 45: 125-145.
- [9] DORFNER R, YERETZIAN T F C, KETTRUP A, ZIMMERMANN R. Laser mass spectrometry as on-line sensor for industrial process analysis; process control of coffee roasting[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(5): 1 386-1 402.
- [10] HANLEY L, ZIMMERMANN R. Light and molecular ions; the emergence of vacuum UV single-photon ionization in MS[J]. *Anal Chem*, 2009, 81(11): 4 174-4 182.
- [11] GUNZER F, KRUGER S, GROTEMEYER J. Photoionization and photofragmentation in mass spectrometry with visible and UV lasers[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2019, 38(2): 202-217.
- [12] ZIMMERMANN R. Photo ionisation in mass spectrometry: light, selectivity and molecular ions[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2013, 405(22): 6 901-6 905.
- [13] YOU R, HUANG W. Photoionization mass spectrometry for online detection of reactive and unstable gas-phase intermediates in heterogeneous catalytic reactions[J]. *ChemCatChem*, 2019, 12(3): 675-688.
- [14] LI Y, QI F. Recent applications of synchrotron VUV photoionization mass spectrometry: insight into combustion chemistry[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2010, 43(1): 68-78.
- [15] QI F. Combustion chemistry probed by synchrotron VUV photoionization mass spectrometry [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(1): 33-63.
- [16] ZHOU Z, DU X, YANG J, WANG Y, LI C, WEI S, DU L, LI Y, QI F, WANG Q. The vacuum ultraviolet beamline/endstations at NSRL dedicated to combustion research[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2016, 23(4): 1 035-1 045.
- [17] 周忠岳, 杨玖重, 潘洋, 齐飞. 同步辐射真空紫外光电离质谱在燃烧和催化研究中的应用进展[J]. *质谱学报*, 2021, 42(5): 598-608.
- ZHOU Zhongyue, YANG Jiuzhong, PAN Yang, QI Fei. Recent applications of synchrotron vacuum ultraviolet photoionization mass spectrometry in combustion and catalysis research[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2021, 42(5): 598-608(in Chinese).
- [18] HEMBERGER P, van BOKHOVEN J A, PÉREZ-RAMÍREZ J, BODI A. New analytical tools for advanced mechanistic studies in catalysis: photoionization and photoelectron photoion coincidence spectroscopy[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10: 1 975-1 990.
- [19] ZHANG Z, PÉREZ-RAMÍREZ J, van BOKHOVEN J A, BODI A, HEMBERGER P. Operando photoelectron photoion coincidence spectroscopy to detect short-lived intermediates in catalysis[J]. *Chimia*, 2023, 77: 132-138.
- [20] LUO L, TANG X, WANG W, WANG Y, SUN S, QI F, HUANG W. Methyl radicals in oxidative coupling of methane directly confirmed by synchrotron VUV photoionization mass spectroscopy[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 1 625.
- [21] LUO L, YOU R, LIU Y, YANG J, ZHU Y, WEN W, PAN Y, QI F, HUANG W. Gas-phase reaction network of Li/MgO-catalyzed oxidative coupling of methane and oxidative dehydrogenation of ethane[J]. *ACS Catal*, 2019, 9(3): 2 514-2 520.
- [22] YOU R, ZHANG X, LUO L, PAN Y, PAN H, YANG J, WU L, ZHENG X, JIN Y, HUANG W. NbO_x/CeO₂-rods catalysts for oxidative dehydrogenation of propane: Nb-CeO₂ interaction and reaction mechanism[J]. *Journal of Catalysis*, 2017, 348(1): 189-199.
- [23] WEN W, YU S, ZHOU C, MA H, ZHOU Z, CAO C, YANG J, XU M, QI F, ZHANG G, PAN Y. Formation and fate of formaldehyde in methanol-to-hydrocarbon reaction: *in situ* synchrotron radiation photoionization mass spectrometry study[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(12): 4 873-4 878.
- [24] JIAO F, LI J, PAN X, XIAO J, LI H, MA H, WEI M, PAN Y, ZHOU Z, LI M, MIAO S, LI J, ZHU Y, XIAO D, HE T, YANG J, QI F, FU Q, BAO X. Selective conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2016, 351(6 277): 1 065-1 068.
- [25] PAUNOVIĆ V, HEMBERGER P, BODI A, LÓPEZ N, PÉREZ-RAMÍREZ J. Evidence of

- radical chemistry in catalytic methane oxybromination[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1: 363-370.
- [26] CESARINI A, MITCHELL S, ZICHITTELLA G, AGRACHEV M, SCHMID S P, JESCHKE G, PAN Z, BODI A, HEMBERGER P, PEREZ-RAMIREZ J. Elucidation of radical- and oxygenate-driven paths in zeolite-catalysed conversion of methanol and methyl chloride to hydrocarbons[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5(7): 605-614.
- [27] MUHLBERGER F, WIESER J, MOROZOV A, ULRICH A, ZIMMERMANN R. Single-photon ionization quadrupole mass spectrometry with an electron beam pumped excimer light source[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(7): 2 218-2 226.
- [28] MUHLBERGER F, WIESER T S J, ULRICH A, ZIMMERMANN R. Single photon ionization time-of-flight mass spectrometry with a pulsed electron beam pumped excimer VUV lamp for on-line gas analysis: setup and first results on cigarette smoke and human breath[J]. *Anal Chem*, 2005, 77(22): 7 408-7 414.
- [29] SHU X, YANG B, MENG J, WANG Y, SHU J. Vacuum ultraviolet photoionization mass spectra of typical organics contained in ambient aerosols[J]. *Spectroscopy Letters*, 2013, 46: 227-234.
- [30] SUN W, SHU J, ZHANG P, LI Z, LI N, LIANG M, YANG B. Real-time monitoring of trace-level VOCs by an ultrasensitive lamp-based VUV photoionization mass spectrometer[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2015, 8(11): 4 637-4 643.
- [31] LI Z, XU C, SHU J, SHU J. Detection of sub-ppbv benzene, toluene, and ethylbenzene via low-pressure photoionization mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 964: 134-141.
- [32] CHENG S, YAN Z, SHAN L, HUANG J, YU Z, WEI Z, WANG H, LI Z, YANG B, SHU J. Novel MCP-windowed EUV light source and its mass spectrometric application for detecting chlorinated methanes[J]. *Anal Chem*, 2023, 95(45): 16 531-16 538.
- [33] LI Q, HUA L, XIE Y, JIANG J, LI H, HOU K, TIAN D, LI H. Single photon ionization time-of-flight mass spectrometry with a windowless RF-discharge lamp for high temporal resolution monitoring of the initial stage of methanol-to-olefins reaction[J]. *Analyst*, 2019, 144(4): 1 104-1 109.
- [34] WANG Y, JIANG J, HUA L, HOU K, XIE Y, CHEN P, LIU W, LI Q, WANG S, LI H. High-pressure photon ionization source for TOFMS and its application for online breath analysis[J]. *Anal Chem*, 2016, 88(18): 9 047-9 055.
- [35] HUA L, WU Q, HOU K, CUI H, CHEN P, WANG W, LI J, LI H. Single photon ionization and chemical ionization combined ion source based on a vacuum ultraviolet lamp for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(13): 5 309-5 316.
- [36] XIE Y, CHEN P, HUA L, HOU K, WANG Y, WANG H, LI H. Rapid identification and quantification of linear olefin isomers by online zionolysis-single photon ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2016, 27: 144-152.
- [37] WU Q, HUA L, HOU K, CUI H, CHEN W, CHEN P, WANG W, LI J, LI H. Vacuum ultraviolet lamp based magnetic field enhanced photoelectron ionization and single photon ionization source for online time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2011, 83(23): 8 992-8 998.
- [38] GUO Y, HU J, LIU X, SUN T, ZHAO S, WANG S. Scalable solvent-free preparation of $[\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6]$ frameworks for highly efficient separation of CH_4 from N_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 327: 564-572.
- [39] XIE Y, HUA L, HOU K, CHEN P, ZHAO W, CHEN W, JU B, LI H. Long-term real-time monitoring catalytic synthesis of ammonia in a microreactor by VUV-lamp-based charge-transfer ionization time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2014, 86(15): 7 681-7 687.
- [40] CHEN P, HOU K, HUA L, XIE Y, ZHAO W, CHEN W, CHEN C, LI H. Quasi-trapping chemical ionization source based on a commercial VUV lamp for time-of-flight mass spectrometry[J]. *Anal Chem*, 2014, 86: 1 332-1 336.
- [41] WANG Y, HUA L, LI Q, JIANG J, HOU K, WU C, LI H. Direct detection of small n -alkanes at sub-ppbv level by photoelectron-induced O_2^+ cation chemical ionization mass spectrometry at

- kPa pressure[J]. *Anal Chem*, 2018, 90(8): 5 398-5 404.
- [42] WAN N, JIANG J, HU F, CHEN P, ZHU K, DENG D, XIE Y, WU C, HUA L, LI H. Non-uniform electric field-enhanced in-source declustering in high-pressure photoionization/photoionization-induced chemical ionization mass spectrometry for operando catalytic reaction monitoring[J]. *Anal Chem*, 2021, 93(4): 2 207-2 214.
- [43] MUHLBERGER F, KAESDORF K H S, FERGE T, ZIMMERMANN R. Comprehensive on-line characterization of complex gas mixtures by quasi-simultaneous resonance-enhanced multiphoton ionization, vacuum-UV single-photon ionization, and electron impact ionization in a time-of-flight mass spectrometer: setup and instrument characterization[J]. *Anal Chem*, 2004, 76(22): 6 753-6 764.
- [44] WU Q, HUA L, HOU K, CUI H, CHEN P, WANG W, LI J, LI H. A combined single photon ionization and photoelectron ionization source for orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometer[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2010, 295(1/2): 60-64.
- [45] FENG Z, TANG C, ZHANG P, LI K, LI G, WANG J, FENG Z, LI C. Asymmetric sites on the ZnZrO_x catalyst for promoting formate formation and transformation in CO_2 Hydrogenation [J]. *J Am Chem Soc*, 2023, 145(23): 12 663-12 672.
- [46] LU Y, YANG Y, ZHANG T, GE Z, CHANG H, XIAO P, XIE Y, HUA L, LI Q, LI H, MA B, GUAN N, MA Y, CHEN Y. Photoprompted hot electrons from bulk cross-linked graphene materials and their efficient catalysis for atmospheric ammonia synthesis[J]. *ACS Nano*, 2016, 10: 10 507-10 515.
- [47] WANG Q, PAN J, GUO J, HANSEN H A, XIE H, JIANG L, HUA L, LI H, GUAN Y, WANG P, GAO W, LIU L, CAO H, XIONG Z, VEGGE T, CHEN P. Ternary ruthenium complex hydrides for ammonia synthesis via the associative mechanism[J]. *Nature Catalysis*, 2021, 4(11): 959-967.
- [48] CUI X, LI H, WANG Y, HU Y, HUA L, LI H, HAN X, LIU Q, YANG F, HE L, CHEN X, LI Q, XIAO J, DENG D, BAO X. Room-temperature methane conversion by graphene-confined single iron atoms[J]. *Chem*, 2018, 4: 1 902-1 910.
- [49] WANG S, LI H, HE M, CUI X, HUA L, LI H, XIAO J, YU L, RAJAN N P, XIE Z, DENG D. Room-temperature conversion of ethane and the mechanism understanding over single iron atoms confined in graphene[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 36(9): 47-50.
- [50] ZHU K, LIANG S, CUI X, HUANG R, WAN N, HUA L, LI H, CHEN H, ZHAO Z, HOU G, LI M, JIANG Q, YU L, DENG D. Highly efficient conversion of methane to formic acid under mild conditions at ZSM-5-confined Fe-sites [J]. *Nano Energy*, 2021, 82: 105 718.
- [51] FENN J B. Mass spectrometric implications of high-pressure ion sources[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 200: 459-478.
- [52] HORN R, IHMANN K, IHMANN J, JENTOFT F C, GESKE M, TAHA A, PELZER K, SCHLÖGL R. Molecular beam mass spectrometer equipped with a catalytic wall reactor for in situ studies in high temperature catalysis research [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(5): 054 102.
- [53] GESKE M, ELZER K, HORN R, JENTOFT F C, SCHLÖGL R. *In-situ* investigation of gas phase radical chemistry in the catalytic partial oxidation of methane on P[J]. *Catalysis Today*, 2009, 142(1/2): 61-69.
- [54] LI Y, ZHANG X, HE H, YU Y, YUAN T, TIAN Z, WANG J, LI Y. Effect of the pressure on the catalytic oxidation of volatile organic compounds over $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 89(3/4): 659-664.
- [55] GUO X, FANG G, LI G, MA H, FAN H, YU L, MA C, WU X, DENG D, WEI M, TAN D, SI R, ZHANG S, LI J, SUN L, TANG Z, PAN X, BAO X. Direct, nonoxidative conversion of methane to ethylene, aromatics, and hydrogen [J]. *Science*, 2014, 344: 616-619.

(收稿日期:2023-08-31;修回日期:2023-10-31)