

光电离技术及其定量原理简述

单光子电离和多光子电离

光电离 (Photoionization, PI) 是指样品分子通过吸收光子, 使得能量达到或超过自身电离能, 进而失去电子发生电离的过程。当样品分子吸收的光子能量低于其分子离子的解离能时, 称为阈值光电离。阈值光电离比较“软”, 多产生样品分子的(准)分子离子峰, 谱图易于解析。根据电离过程吸收光子数目的不同, PI 可以分为单光子电离 (Single Photon Ionization, SPI) 和多光子电离 (Multiphoton Ionization, MPI)。当光子能量与某个电子激发态的能量一致时, MPI 的效率大大提升, 称为共振增强多光子电离 (Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization, REMPI)。图 1 为 SPI 和 REMPI 的原理图。

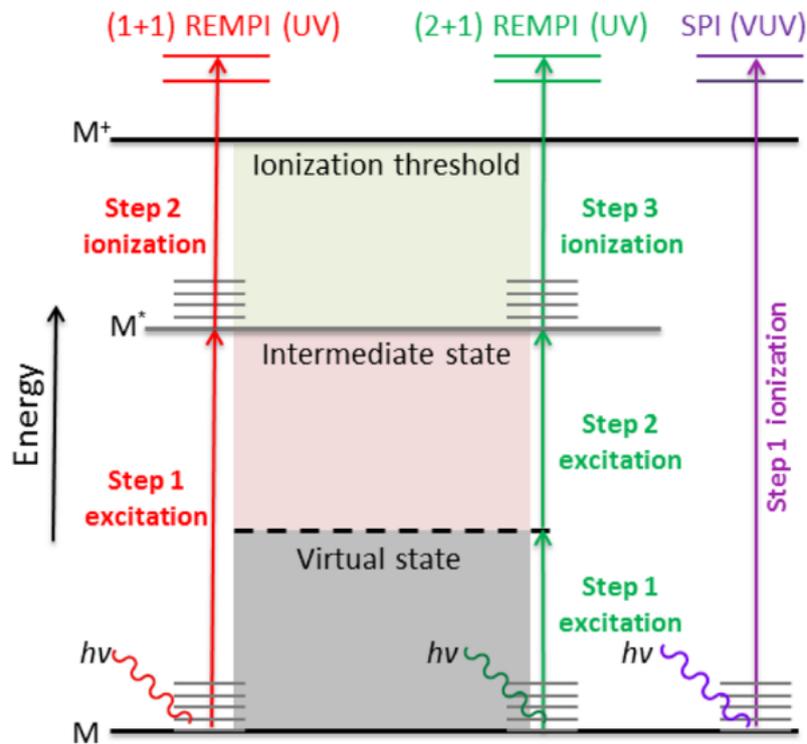


图 1 单光子电离 (SPI) 和共振增强多光子电离 (REMPI) 的原理图^[1]

光源

光源是光电离源的关键组成部分,对光电离源的检测范围和灵敏度等主要性能指标有着至关重要的影响。光源主要有激光、同步辐射光源和真空紫外 (Vacuum Ultraviolet, VUV) 放电灯。

激光的功率密度高,当光子能量低于样品的电离能时,样品可以吸收多个光子实现电离^[2]。近年来,也有通过更短波长的激光实现单光子激光电离的报道^[3]。

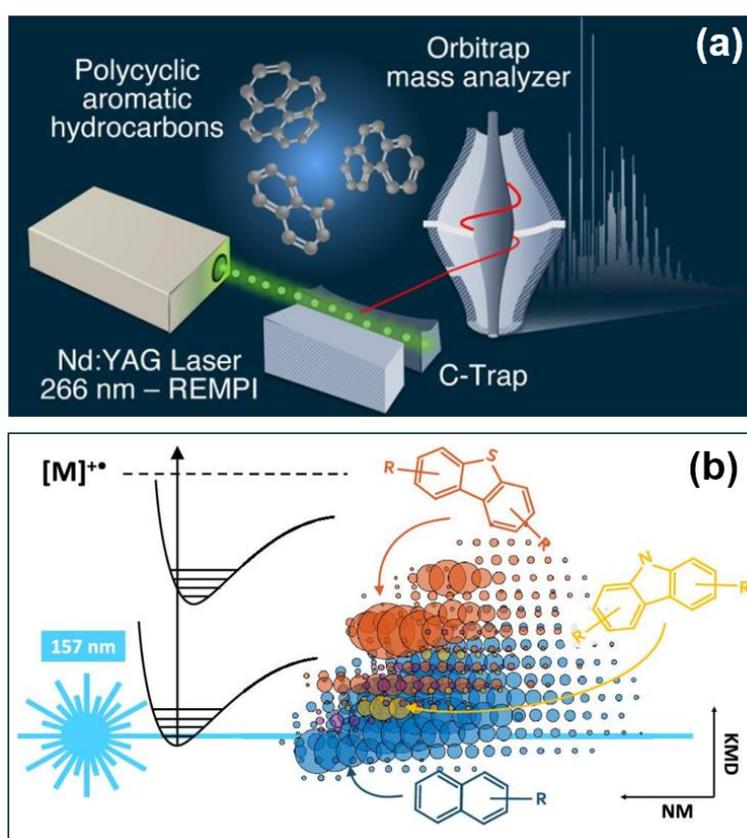


图2 (a) 基于 Nd:YAG 激光 (266 nm) 的 REMPI 轨道阱质谱^[2]; (b) 使用 F_2 准分子激光器 (157 nm) 产生的单光子激光电离示意图^[3]。

同步辐射是指速度接近光速的带电粒子沿弧形轨道运动时发出的电磁辐射,最早是美国通用电气公司于 1947 年在电子同步加速器上观测到的,故此得名。同步辐射光是一种性能优异的光源,最大的优势在于能量连续可调。此外,同步

辐射还具有高准直性、高辐射强度和偏振性好等优点。

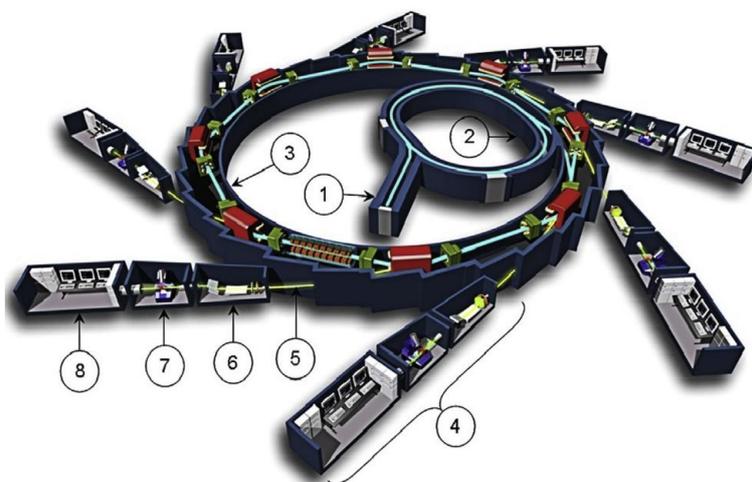


图 3 同步辐射光源原理图^[4]。

注：(1) 注入器，包括电子枪和直线加速器、(2) 增强环、(3) 储存环、(4) 实验站，包括 (5) 光束线、(6) 光学和单色仪室、(7) 实验室和 (8) 控制室。

激光和同步辐射光源具有高光通量和能量可调的优势。然而，受限于高昂的运行和维护成本、庞大的体积且位置固定，激光和同步辐射光源多用于实验室的基础研究中。相比而言，VUV 放电灯体积小巧，成本低廉，适合量产。VUV 放电灯的光是由灯内填充气体放电产生的。放电灯内的填充气体一般为氘气 (D_2)、氙气 (Xe)、氪气 (Kr)、氢气 (H_2) 和氩气 (Ar) 等。其中，Kr 灯是使用最广泛的放电灯，也是本中心光电离质谱中采用的光源，其实物图和特征输出光谱如图 4 所示。

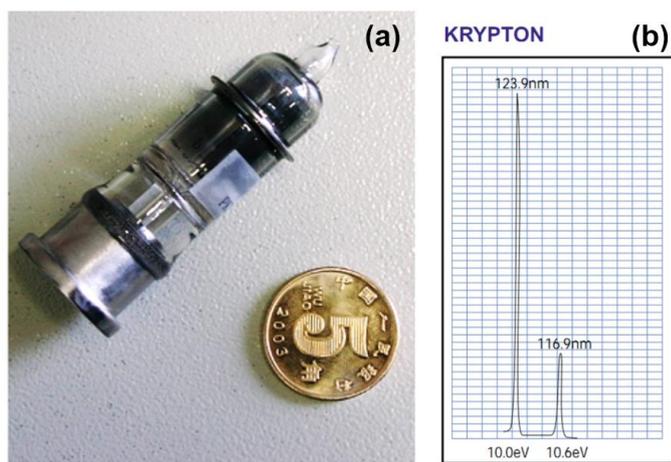


图 4 VUV Kr 灯的实物图 (a) 和特征输出光谱 (b)

定量原理

质谱定量分析在实际应用中具有重要的意义，光电离技术的定量原理如下：

根据朗伯-比尔定律，在距离光源 L (cm) 处的光强度 I_L (photons/s) 为：

$$I_L = I_0 e^{-\sigma_a n L} \quad (1)$$

其中， I_0 为光源的出射光强度 (photons/s)； σ_a 为光吸收截面 (Mb, $1 \text{ Mb} = 10^{-18} \text{ cm}^2$)； n 为样品分子的数密度 (cm^{-3})。

因此，被样品分子吸收的光强度 I_a 为：

$$I_a = I_0 - I_L = I_0(1 - e^{-\sigma_a n L}) \quad (2)$$

在 n 较低时，式 (2) 按照 Taylor 公式展开后可以略去高阶项得到简化，即式 (3)：

$$I_a \approx \sigma_a n L I_0 \quad (3)$$

在吸收了光子的样品分子中，被电离成离子的比例系数（电离效率）为 η ，质谱检测器检测到的离子信号强度为 I ，则有

$$I \approx \eta I_a = \eta \sigma_a n L I_0 \quad (4)$$

对于固定的光电离源， I_0 和 L 通常是固定的， σ_a 和 η 与样品分子性质相关，样品分子的数密度 n 与样品分子的浓度 x 成正比：

$$n = x \frac{p N_A}{RT} \quad (5)$$

其中， p 和 T 分别为电离源内的气压和温度。

综上所述，当光电离质谱参数固定且样品分子的数密度 n 较低时，离子信号强度 I 与浓度 x 线性相关；当样品分子的数密度 n 较高时，式 (3) 不再成立，离子信号强度 I 与 x 的曲线偏离线性。

主要参考文献

- [1] Jia L Y, Le Brech Y, Mauviel G, et al. *Energy Fuels*, 2016, 30(3): 1555-1563.
- [2] Kösling P, Rüger C P, Schade J, et al. *Anal. Chem.*, 2021, 93(27): 9418-9427.
- [3] Rüger C P, Neumann A, Sklorz M, et al. *Anal. Chem.*, 2021, 93(8): 3691-3697.
- [4] L'annunziata M F. Chapter 13 - Electromagnetic Radiation: Photons//Radioactivity (Third Edition). *Boston*; Elsevier. 2023: 709-746.