

在线测量气溶胶大小和化学组分的质谱技术与应用

梁 峰^{1,2}, 张娜珍¹, 王 宾², 侯可勇¹, 渠洪波², 李海洋^{1,2,*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023;

2. 中国科学院环境光学和技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:介绍了在线连续监测大气单粒子气溶胶的粒径和化学组分的飞行时间质谱仪。本装置采用喷嘴加两个 skimmer 构成的差分真空进样, 双光束空气动力学测量技术, 激光解吸附电离和双极飞行时间质谱技术。利用这套装置对室内外的空气进行了实际的测量, 该技术可以在线测量气溶胶的粒径分布, 并同时气溶胶的化学组分进行实时监测。

关键词:气溶胶; 双极飞行时间质谱; 在线测量; 激光解吸附电离

中图分类号: O657.63; X513 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2005)04-193-05

Mass Spectrometer for Online Analysis of Size and Chemical Composition of Single Atmospheric Particles

LIANG Feng^{1,2}, ZHANG Na-zhen¹, WANG Bin²,
HOU Ke-yong¹, QU Hong-bo², LI Hai-yang^{1,2,*}

(1. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China;

2. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: An instrument of on-line analysis the size and chemical composition of single particle with laser bipolar time-of-flight mass spectrometry is described. The inlet system consists of several aerodynamic lenses and chambers which are separated by a nozzle, two skimmers. The aerosol inlet system provides a high transport efficiency for small particles. Using this instrument, we detected the indoor/outdoor aerosols. The technique is excellence in measuring size and inorganic compound.

Key words: aerosol; bipolar time-of-flight mass spectrometry; on-line analysis; laser desorption ionization

大气环境污染已经成为一个全球性的问题, 其中大气气溶胶扮演重要角色, 如气溶胶参与了

南极臭氧层洞形成和城市光化学烟雾等^[1]。气溶胶与人类的健康更有着直接的关系, 各类呼吸

收稿日期: 2005-05-23; 修回日期: 2005-08-13

基金项目: 863 资源环境领域课题资助项目 (2002AA649010)

作者简介: 梁 峰 (1979~), 男 (汉), 安徽泗县人, 硕士研究生, 气溶胶化学专业。E-mail: lovelisten2002@yahoo.com.cn

*通讯作者: 李海洋 (1964~), 男 (汉族), 河南安阳人, 研究员, 博士生导师, 从事质谱及现代仪器分析研究。E-mail: hli@dicp.ac.cn

系统疾病、肺功能衰竭、肺癌等造成了人的过早死亡。在生产场所,特别是从事各种有毒有害物质生产的工作场所,各种职业病的发生与职业性气溶胶的浓度和粒度直接相关^[2]。气溶胶粒子的理化性质与气溶胶的尺寸和化学组成有着直接的关系。过去,人们主要是采用离线(off-line)测量方法来研究气溶胶,即先对气溶胶颗粒物进行采样,然后将样品送到实验室测量分析。由于离线测量周期长,气溶胶粒子容易受到污染变质等干扰,所以在 20 世纪末期,国际上开始尝试采用在线(on-line)气溶胶质谱分析方法^[3-5]。2000 年美国 TSI 公司推出了世界上第一台商品化的气溶胶质谱仪。如今在线气溶胶质谱仪已发展成为获取大气气溶胶粒子理化性质的重要手段^[6-8]。但国内的气溶胶在线质谱检测技术刚刚起步^[9],为了满足环境监测和气溶胶化学研究的需求,我们在国家 863 计划的支持下,研制了一套在线测量气溶胶粒径分布,并能同时测量单粒子正负离子质谱的装置。本文详细地介绍了该仪器的原理、性能和应用。

1 仪器的工作原理和设计

在线测量气溶胶质谱仪主要是测量单个气溶胶粒子的大小和化学组分这两个重要的参数,其中气溶胶的大小和粒径分布采用光散射测量气溶胶的速度得到其空气动力学直径,化学组分通过测量气溶胶的激光汽化电离后正负离子质谱得到。图 1 是我们仪器的结构简图,主要包括进样装置、粒径测量系统、化学组分分析系统(双极飞行时间质谱分析装置)及数据采集系统。

1.1 进样装置

气溶胶进样接口的功能是实现大气直接连续采样,并且形成单粒子粒子束。我们选用喷嘴加两个 skimmer 构成的一个差分真空进样装置(见图 1 中的进样系统)。空气中的气溶胶粒子先经过一个过滤装置,滤除直径在 0.5 mm 以上的颗粒物。

气溶胶在经过喷嘴后获得了很大的飞行速度形成了一个气溶胶粒子束,但是气溶胶束的发散角较大,压强较高,不能满足飞行时间质谱真空度的要求。所以在喷嘴的下方又加了两级差分进样,主要作用是抽去大量的载气和超细的气溶胶粒子,保持真空度的要求和准直粒子实现单粒子线性进样的要求。喷嘴和两个 skimmer 的

孔径分别为 0.35 mm、0.5 mm 和 0.5 mm。抽气泵 1 和抽气泵 2 使用的是两个 4 L/s 的直连式机械泵。以此来使喷嘴和 skimmer1 之间的真空维持在 300 Pa 左右,skimmer1 和 skimmer2 之间的真空维持在 10 Pa 左右。

1.2 粒径测量系统

空气中的气溶胶粒子在经过多级差分真空进样系统后,形成一个发散角较小的气溶胶粒子束进入粒径测量区。在粒径测量区,粒子将先后穿过两束连续 532 nm 激光(LD 泵浦 30 mW 532 nm 激光器,温州丰源),气溶胶产生的散射光用两个光电倍增管(PMT)来检测。当两束激光的距离一定时,只要测出粒子经过两束激光的时间,就可以算出粒子的飞行速度。前人研究表明气溶胶空气动力学直径与粒子的飞行速度 v 有直接关系^[10]:

$$D_{ac} = a \cdot 10^{-bv} \quad (1)$$

式中 a, b 为待定常数。只要用已知直径的气溶胶粒子对仪器进行测试就可以计算出 a, b 的值。通过测量两支 PMT 的输出信号就可以得到 t 。监视 PMT 的输出并计算得出粒径的功能由一硬件电路来完成。该电路同时具有精确计算出粒子飞行到电离区的时间,并在恰当的时间输出脉冲触发电离激光的作用。

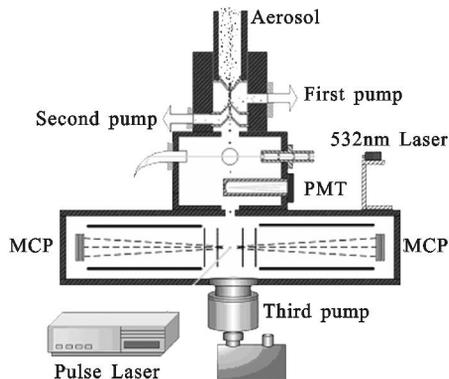


图 1 气溶胶-激光汽化电离-双极飞行时间质谱仪器结构简图

Fig. 1 Schematic drawing of the aerosol bipolar time-of-flight mass spectrometer

1.3 双极飞行时间质谱分析装置

当气溶胶粒子在飞至电离区并被激光电离后,产生的正负离子将被电场分别向两个方向加速分离。通过各自的双场加速后,正负离子分别进入各自的无场飞行区,然后到达检测器。检测

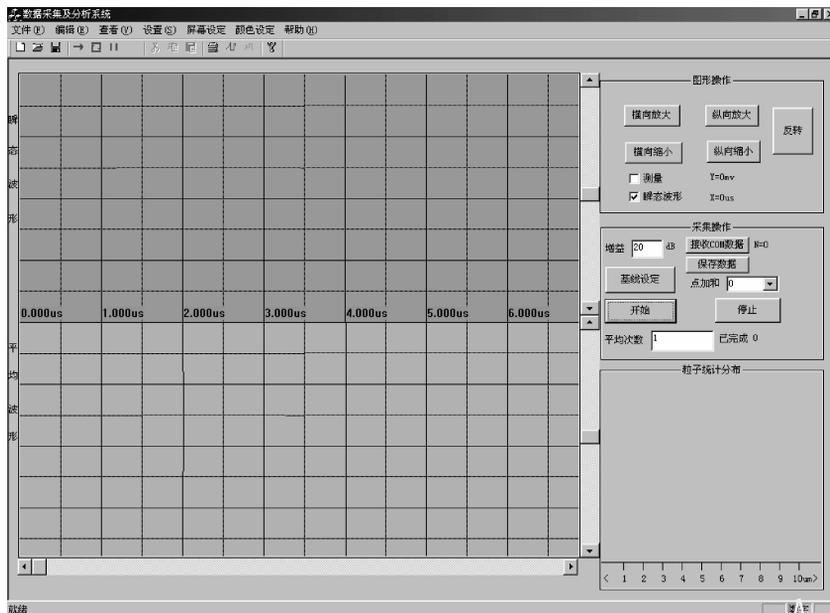


图 2 数据采集软件使用界面

Fig. 2 Interface of software

器的信号被数据采集卡采集后传入计算机。四个加速极板的半径统一为 45 mm,中心孔径为 6 mm。电离区的两极板相距 20 mm,两个加速区的距离都为 10 mm,无场飞行区的距离都为 536 mm。在四个极板上依次加上 -1 800 V, -1 400 V, -400 V, 0 V 电压。离子检测器使用的是微通道板 (MCP),实验时质谱腔内保持在 2.0×10^{-3} Pa 左右。

1.4 数据采集系统

飞行时间质谱的信号输入到 100 M 数据采集卡,并由计算机控制读取。计算机为一台 CPU 主频为 2.0 GHz,内存为 512 MB 的 PC 兼容机。系统软件程序使用 Microsoft Visual C++ 6.0 编写。该软件主要具有对信号波形进行软件优化(用软件的方法提高信噪比和动态范围)及自动存储、显示粒径统计柱状图和质谱数据等功能。图 2 为数据采集软件的使用界面。

2 大气气溶胶的实时测量

利用该仪器,对不同气溶胶源进行了一些实际的测试。图 3 是 2005 年 1 月 18 日下午 3:30 ~ 4:00 时,在合肥市科学岛室内外空气的测量结果,该日天气晴好,风力一级。在室外我们测量了 3 062 个数据,其中 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的粒子 805 个, $10 \sim 10.5 \mu\text{m}$ 的粒子 337 个。室内测了 3 068 个数据,其中 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 的粒子 1 026 个,

$10 \sim 10.5 \mu\text{m}$ 的粒子 296 个。可以看出室内和室外粒径分布基本相同,室内的细粒子(图中 $1 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 粒子)要比室外的多一些,室外的大粒子相对室内要多一点。由于系统还没有用标准粒子进行校正,所以该统计结果只具有相对意义,但是表明系统可以正常工作^[13-14]。

在做粒径统计的同时我们对各自的单粒子质谱也进行了测量。实验中激光(美国 New Wave 公司, TEMPEST - 30 Hz)波长为 532 nm,功率密度约为 2.0×10^7 W/cm²。两幅具有代表性的谱图如图 4 所示。

在室内外的正离子质谱图中主要以 Na⁺、K⁺ 为主,有时也能观察到一些碳的离子峰。在负离子质谱图中,两个谱图中都观察到了碳离子,但同时有一些小区别。室内以硫酸根为主而且含有某些大分子物,而室外既有硫酸根又有硝酸根离子。可见在气溶胶的组分里主要以硝酸盐、硫酸盐和有机物为主^[15-16]。为了提高激光打中气溶胶粒子的概率我们并没有将光束聚焦,所以可能是功率密度较低的原因,在质谱图中没有得到更多的信息。从这些结果中也可以看出,由于激光能量及电离程度问题,采用这种电离方法并不能带来很多的信息。下一步我们将改变激光的功率密度来研究其对气溶胶颗粒物的电离性质,以及改用反射式飞行时间质谱来提高仪器的分辨率。

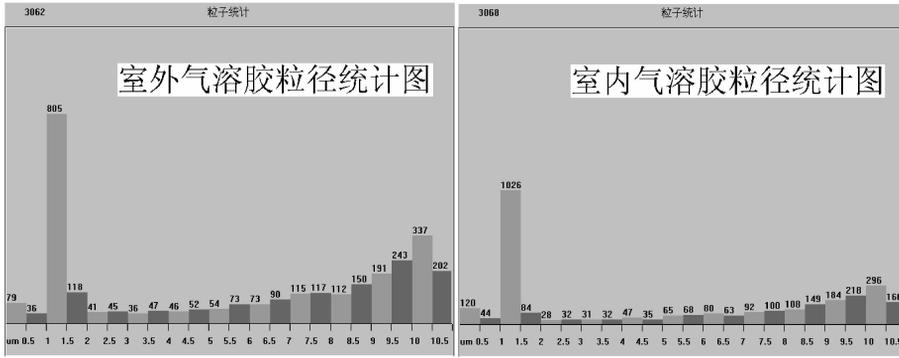


图 3 气溶胶粒子实测结果

Fig. 3 The distributing of some particles

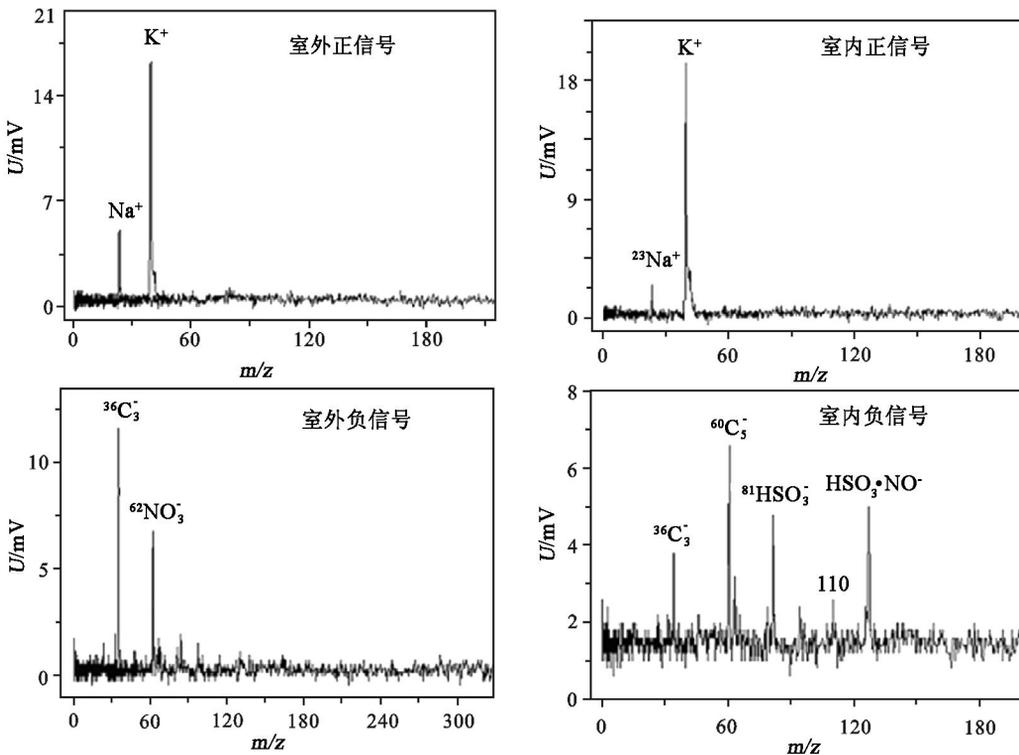


图 4 室内外气溶胶单粒子质谱图

Fig. 4 The positive and negative mass spectra for single aerosol particles

参考文献:

[1] Crutzen PJ and Arnold F. Nitric Acid Cloud Formation in the Cold Antarctic Stratosphere: A Major Cause for the Springtime "ozone hole" [J]. Nature, 1986, 324:651-655.
 [2] 卢正永. 气溶胶科学引论[M]. 北京:原子能出版社, 2000. 1~4.
 [3] Davis WD, Surface Ionization Mass Spectroscopy of Airborne Particulates[J]. J Vac Sci Technol, 1973, 10:278-283.
 [4] Davis WD. Continuous Mass Spectrometric Analysis of Particulates by Use of Surface Ionization [J]. Environ Sci Technol, 1977, 11:587-592.
 [5] Davis WD, Continuous Mass Spectrometric De-

termination of Concentration of Particulate Impurities in Air by Use of Surface Ionization[J]. Environ Sci Technol, 1977, 11:593-596.
 [6] Hahn DW and Lunden MM. Detection and Analysis of Aerosol Particles by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [J]. Aerosol Sci Technol, 2000, 33:30-48.
 [7] Trimborn A, Hinz K-P, and Spengler B. Online Analysis of Atmospheric Particles with a Transportable Laser Mass Spectrometer [J]. Aerosol Sci tech, 2000, 33:191-201.
 [8] Guazzotti SA, Whiteaker JR, Suess D, et al. Real-time Measurements of the Chemical Composition of Size-Resolved Particles during a Santa Ana

- Wind Episode, California USA[J]. Atmospheric Environment, 2001, 35:3 229-3 240.
- [9] 夏柱红,方 黎,郑海洋,等. 气溶胶单粒子化学成分实时测量. 分析化学,2004,32(7):973~976.
- [10] Grad E, Mayer JE, Morrical BD, et al. Real-Time Analysis of Individual Atmospheric Aerosol Particles: Design and Performance of a Portable ATOFMS [J]. Anal Chem, 1997, 69: 4 083-4 091.
- [11] Schreiner J, Voigt C, Mauersberger K, et al. Aerodynamic Lens System for Producing Particle Beams at Stratospheric Pressures[J]. Aerosol Sci Technol, 1998, 29:50-56.
- [12] Ramakrishna VM, Anthony SW, Kevin PR, et al. High Speed Particle Beam Generation: A Dynamic Focusing Mechanism for Selecting Ultrafine Particles[J]. Aerosol Sci Technol, 2000, 33:87-104.
- [13] Jayne JT, Leard DC, Zhang X, et al. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles [J]. Aerosol Sci Technol, 2000, 33:49-70.
- [14] Lee WM, Shih PM, and Wang CS. The Influence of Relative Humidity on the Size of Atmospheric Aerosol[J]. J Environ Sci Health, 1997, A32(4) :1 085-1 097
- [15] Hinz KP, Spengler B, and Kaufmann R. On-line Size and Composition Analysis of Particles from Ambient Aerosols by Laser Mass Spectrometry (LAMPAS) [J]. J Aerosol Sci, 1995, 26: s65-s66.
- [16] Bezabeh DZ, Jones AD, Ashbaugh LL, et al. Screening of Aerosol Filter Samples for PAHs and Nitro-PAHs by Laser Desorption Ionization TOF Mass Spectrometry[J]. Aerosol Sci Technol, 1999, 3:288-299.

欢迎订阅《现代科学仪器》双月刊

主办单位:中国分析测试协会

主管单位:中国科学院

《现代科学仪器》是在国家有关领导人和著名科学家的指导和大力支持下诞生的,是国内唯一以介绍和评论国内外科学仪器为主的综合性科技期刊。

本刊为中国科技核心期刊、中国科技论文统计源期刊,被中国核心期刊(遴选)数据库收录、中国学术期刊综合评价数据库全文收录、中国学术期刊(光盘版)全文收录、中国期刊网全文收录、《万方数据-数字化期刊群》全文收录、国家科技图书文献中心收录。

多年来,本刊坚持学术性、适用性和指导性为一体,技术与经济贸易相结合的方针,获得了各方面的好评。许多专家、学者和读者认为本刊是国内权威性的科学仪器论坛,也是一份具有参考价值的指南。对管理人员、仪器选购人员、仪器用户及仪器研制人员的决策都起着重要作用。

本刊宗旨:荟萃全球信息,评介世界仪器,发挥导向作用,为促进中国仪器事业的发展服务。

主要内容:对国内外仪器进行综述和评论;及时介绍现代仪器国际前沿的动态和成果;报道国内外仪器研制成果,交流仪器升级改造、选购、使用和维护保养等方面的知识和经验;各种仪器的应用论文及仪器的介绍。

读者对象:各行各业实验室、试验室、研究室应用仪器的科技人员及购置仪器设备的管理人员;从事高技术及其产品研制开发的科技人员;各级有关管理决策人员;大专院校师生等。

发行范围:国内外公开发行。双月刊 10 元/期,60 元/年。国内统一刊号:CN11-2837/TH,国际刊号:ISSN1003-8892,国内邮发代号:82-65,国外发行代号:4536BM。

读者可到全国各地邮局订阅(邮发代号 82-65),亦可直接向编辑部订阅。通过银行汇款(开户银行:交通银行北京万寿寺支行,帐号:110060871012015013955,户名:北京华夏大成科学仪器技术有限公司),邮局汇款(北京市西三环北路 27 号理化实验楼 512 室本刊编辑部 邮编:100089)

电话:010-68410135 68422478 传真:010-68410137

http://www.instrumentation.com.cn E-mail:info@instrumentation.com.cn