

doi: 10.3969/j.issn.1007-2861.2011.04.025

单颗粒气溶胶质谱仪研究进展

黄正旭¹, 李梅¹, 李磊¹, 高伟¹, 粘慧青², 傅忠², 董俊国¹, 周振¹

(1. 上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444; 2. 广州禾信分析仪器有限公司, 广州 510530)

摘要: 大气气溶胶因其对气候和公众健康的影响而成为当今环境研究领域的中心课题. 单颗粒分析是目前国际上大气气溶胶研究的一个前沿领域, 该方法具有高的时间和空间分辨率, 能够提供全颗粒物分析所无法提供的大量信息. 利用自主研发的单颗粒气溶胶质谱仪(single particle aerosol mass spectrometer, SPAMS), 对广东鹤山地区气溶胶进行在线分析. 重点分析含金属颗粒的相关性、数浓度和可能的来源, 并简单介绍该仪器的产业化情况.

关键词: 单颗粒气溶胶质谱仪; 大气气溶胶; 含金属颗粒物

中图分类号: TH 843

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2011)04-0562-05

Progress in Research of Single Particle Aerosol Mass Spectrometer

HUANG Zheng-xu¹, LI Mei¹, LI Lei¹, GAO Wei¹, NIAN Hui-qing²,
FU Zhong², DONG Jun-guo¹, ZHOU Zhen¹

(1. School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Guangzhou Hexin Analytical Instrument Co., Ltd., Guangzhou 510530, China)

Abstract: Atmospheric aerosol has become a key issue in environmental research due to its impact on climate and public health. In atmospheric aerosol research, single particle analysis has high temporal and spatial resolution, and is a leading-edge approach. It can provide far more information beyond the capacity of bulk particle analysis. Aerosol particles in Heshan City, Guangdong, are characterized online using a self-made single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS). Correlation, number concentration and possible sources of the particles that contain metallic substances are analyzed. Commercialization prospect of SPAMS is briefly discussed.

Key words: single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS); atmospheric aerosol; particle containing metallic substance

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系. 近年来, 气溶胶颗粒因其对人体健康、环境和全球气候变化的重要影响而受到人们的广泛关注. 我国十分重视气溶胶的研究, 在大气气溶胶的化学组成、颗粒大小、表面形态、粒

子数浓度、气溶胶光学厚度、气溶胶与气候的关系、气溶胶的源解析等方面做了大量的工作. 对气溶胶物理性质和化学性质的分析通常是采用离线以及整体分析方法. 离线方法采样时间长, 且气溶胶样品在采集、贮存和运输过程中可能发生如挥发、结晶、气-

收稿日期: 2011-06-27

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)资助项目(2009AA06Z405); 上海市重点学科建设资助项目(S30109)

通信作者: 周振(1969~), 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 研究方向为质谱仪器技术. E-mail: zhouchen@shu.edu.cn

粒转化等反应,无法实时反映气溶胶的粒径和化学成分,同时,离线采样技术很难满足大气气溶胶颗粒物变化高时间和空间分辨率特点的需要;整体分析方法无法获得单个气溶胶颗粒物的粒径以及化学成分信息.因此,研制能够实时在线检测单颗粒气溶胶的粒径和化学成分的质谱仪具有重要的意义^[1-2].

单颗粒气溶胶实时在线监测质谱仪(single particle aerosol mass spectrometer, SPAMS)是在国家高技术研究发展计划(863计划)项目支持下,经过5年努力,由上海大学、中国科学院广州地球化学研究所和广州禾信分析仪器有限公司等多个研究单位共同开发,具有完全自主知识产权的高端质谱在线分析设备.通过本项目的执行,整个团队完成了“官产学研用”发展模式的学习、尝试和突破.在国家科技部和社会资金的支持下,不仅研制出了样机,同时在人才培养、应用研究、软件开发及样机的二次开发方面也取得了重大进展.

SPAMS融合了国内外最先进的单颗粒气溶胶在线检测技术,以及飞行时间质谱分析法的核心原理,并且在仪器的技术指标、整机性能、外观设计、应用方法、维护、仪器定制功能等方面都超越了进口仪器.在上海世博会和广州亚运会期间,该仪器在多个权威学术部门,以及863珠三角大气超级监测站进行了单颗粒气溶胶监测,与同类进口商品仪器相比具有更出色的表现.该仪器性能稳定可靠、数据完整,预计将在环保、工业生产、医药、国防等领域的基础研究和应用研究中发挥不可替代的作用.

1 含金属颗粒物的相关性、数浓度及来源分析

珠三角地区是我国经济最具活力和竞争力的地区之一,经济活动强度巨大.珠三角也是华南地区的物流及制造中心,数以百万计的汽车以及不计其数的工厂、企业日夜不停地向大气排放污染物,使得当地的空气状况不断恶化,大气污染防治工作刻不容缓.

2009年,国家863计划重大项目“重点城市群大气复合污染综合防治技术与集成示范”落户珠三角地区.这是国内第一个针对大气复合污染,并与地方决策和管理密切结合的国家项目,是迄今为止国内最大的大气污染控制技术研发项目.SPAMS作为新型的气溶胶分析工具,为此次综合防治项目提供了单颗粒的粒径分布、化学组成、颗粒物混合状态、

可能的来源解析等重要的科学数据,发挥了不可替代的作用.

2 实验部分

本研究的采样点设置在广东省江门鹤山市桃源镇花果山(经度22.7°,纬度112.9°).由于该地区是珠三角污染的受体区域,因此能够反映珠三角重点城市群大气复合污染的情况;同时,本次采样正值广州亚运会期间,是研究污染物输送、迁移、转化的良好机会.监测站点的海拔高度为30~40 m,距桃源镇约3 km,距鹤山市区约7 km,距西江约11 km,距广州市区约55 km.

本研究通过一台自制的SPAMS^[3-4],在室内进行连续的大气颗粒物检测,如图1所示.大气气溶胶通过长度约2 m,内径为8 mm的铜管直接输送到SPAMS,抽气速率约为85 mL/min,采样时间为2010年11月16日—2010年12月1日.在这期间,除了仪器保养和定期的清理之外,SPAMS几乎是24 h连续运行.本研究中所分析的数据选取的时间段为2010-11-21T 09:00—2010-12-01T 12:00.

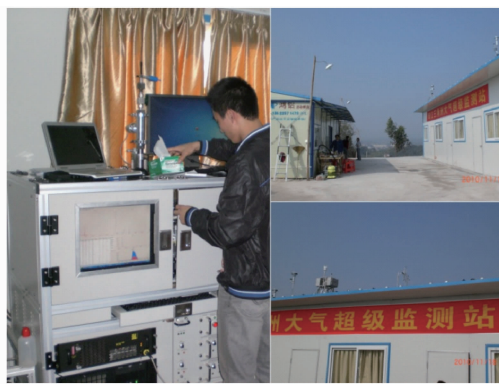


图1 单颗粒气溶胶质谱仪现场采样图片

Fig.1 Field sampling of SPAMS

3 结果与讨论

3.1 颗粒物检测信息

SPAMS能够从单个颗粒的层面上识别颗粒的粒径大小以及所对应的化学成分信息,并能够获得高时间分辨率的组成变化信息.在所选择的约10 d的采样时间内,共检测到了粒径在0.2~1.2 μm之间、具有粒径信息的颗粒物8 239 076个,同时具有粒径信息和正负质谱信息的颗粒物1 715 856个.图2为测径颗粒与激光电离颗粒的柱状分布,以及每一粒径段的打击效率图,其中每一个点代表在这一

粒径段内的打击效率,即具有化学成分信息的颗粒个数(hit)与有粒径信息的颗粒(size)个数的比值.图中可见,SPAMS检测的粒径主要集中在500 nm处,对400~800 nm粒径段内的打击效率比较高,往两边的打击效率呈指数下降趋势.以下的数据分析中,除非特殊说明,所指的颗粒数均为同时具有粒径及化学成分信息的颗粒个数.

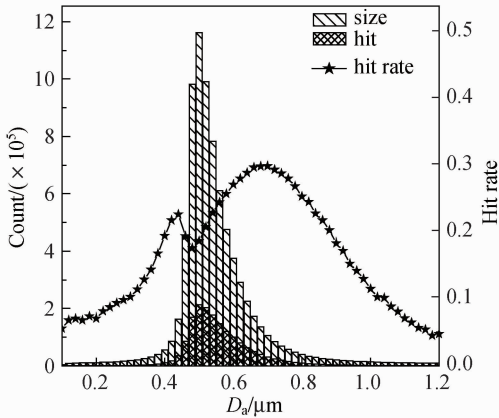


图2 颗粒的粒径分布及打击效率统计

Fig.2 Statistics of size distribution and hit rate

3.2 含金属颗粒物的相关性、数浓度及来源分析

一般的在线监测仪器很难对大气中含金属元素的颗粒进行在线检测,如常用的电感耦合等离子体质谱仪(inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)^[5-6]是采用一种离线分析方法,分析时间长且价格昂贵.本研究中,SPAMS使用266 nm的紫外激光电离,对于常见的金属及重金属离子有很好的电离效果和实时在线检测的独特优势.实验中,初步检测到的金属离子超过20种,包括Li, Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Cs, Ag, Cd, Sb, Ba, Pb等.由于Na, K的来源比较广泛,且属于可溶性金属离子,可以采用其他常规手段如离子色谱进行检测,因此并不具有特殊性.此外, Ba离子的含量很低,可能是由于Ba属于地壳元素,空气中的本底含量较低造成颗粒的数目较少,仅有少量来源于地面的扬尘.因此,本研究仅以Li, V, Fe, Cu, Zn, Pb这6种离子为例说明.

图3分别为含Li, V, Fe, Cu, Zn, Pb颗粒物的平均质谱图,这是本研究进行颗粒分类的标准.6种金属颗粒物占总颗粒物的百分比如表1所示.图4和图5分别为这6种金属元素在采样期内检测到的颗粒数随日期变化的趋势图和粒径分布曲线.从图4

可以看出, Pb, Cu颗粒物的数目随日期变化具有一定的规律性,基本上每天都会有一个峰值出现.在2010年11月27日和28日周末期间污染物浓度较低,表明这些颗粒可能来源于工业源.大量的研究表明, Pb和Zn经常会发生内混合,这些颗粒可能来源于冶金或城市垃圾焚烧^[7-8].从图5中也可以看出, Pb与Zn的粒径分布较为一致,但这两种金属颗粒的时间趋势一致性并不明显,且含Pb颗粒的个数要多于含Zn颗粒的个数.这一结果可能是由于该地区Pb和Zn的排放源是以Pb为主,附带有少量的含Zn颗粒,或者是含Pb颗粒可能有不同于含Zn颗粒的其他来源.从图3可以看出,含Zn颗粒的平均谱图中有很明显的Pb的峰,但是含Pb颗粒中Zn的峰很不明显.此外,二者平均质谱图中其他正负离子峰分布非常一致,这一结果表明,上述第一个推断的可能性更大一些. Pb和Cu颗粒的粒径分布明显不同,含Cu颗粒的粒径分布明显小于含Pb颗粒的粒径分布,这表明含Pb颗粒的来源肯定不同于含Cu颗粒.二者的平均质谱图差别也非常明显.含Cu颗粒正离子质谱图中的有机碳的峰要明显高于含Pb颗粒,在负离子质谱图中二者硝酸盐和硫酸盐的信号强度也不同,说明含Cu颗粒更多地与有机物和硫酸盐混合,而含Pb颗粒更多地与硝酸盐发生混合.

表1 6种含金属颗粒物检测情况统计表

Table 1 Statistics of six metal containing particles

统计项目	金属元素					
	Li	V	Fe	Cu	Zn	Pb
颗粒数目	55 485	36 711	130 847	93 208	10 497	77 377
百分比/%	3.23	2.14	7.63	5.43	0.61	4.51

Cu和V颗粒的变化趋势比较接近,且它们的粒径分布范围也非常接近,表明这两种颗粒可能具有相同的来源.这一推断可以从二者之间的平均质谱图中得到验证.从图3可以看出,这两类金属颗粒的平均质谱图相似度非常之高.二者之间除了自身离子的信号差别之外,其余的离子峰比例都非常接近,表明这两类颗粒的来源是一致的.含V颗粒通常来源于化石燃料的燃烧,因此,这些含V和含Cu的颗粒可能来源于一些化石燃料厂. Fe在之前的研究中被认为是灰尘颗粒的示踪物之一,也有研究表明Li可能来源于灰尘和煤燃烧飞灰^[9].从图5可以看出, Fe和Li的粒径分布比较一致,但是二者的时间趋势并不完全一致.含Fe颗粒在2010年11月21日和28日均出现峰值,而含Li颗粒在这两天的峰值并不

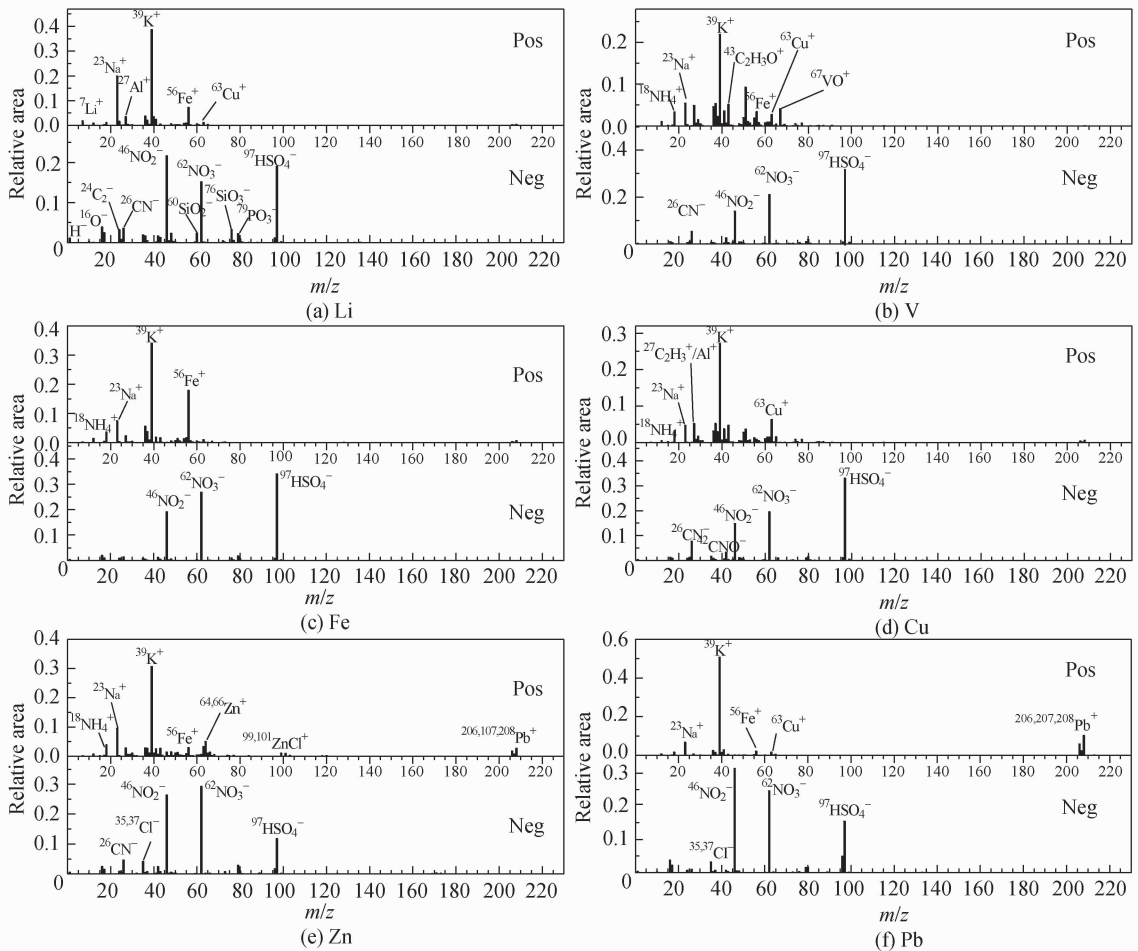


图3 含Li, V, Fe, Cu, Zn, Pb颗粒物的平均质谱图
Fig. 3 Average spectrum of particles including Li, V, Fe, Cu, Zn, Pb

明显,反而含V颗粒在这两天的趋势以及峰值出现的时间与Fe非常相似.这表明实验中检测到的含铁颗粒不仅来源于灰尘颗粒,还可能与含Cu和含V颗粒有相同的来源.更具体的颗粒源解析还要结合颗粒的混合态以及风向气流轨迹进行分析.

以上仅仅是对SPAMS数据中以含金属的颗粒物进行简单的阐述.该仪器每天获取的数据量有10 GB,信息极丰富,可以进行不断挖掘.

4 产业化情况

本项目实验室样机由产业化合作单位广州禾信分析仪器有限公司进行产品化开发及市场推广,已完成了仪器的产品外观、标准化、工艺化设计,提升仪器自动控制水平,并针对应用领域进行采集及数据分析软件开发,数据处理实时可靠,具有更友好的人机界面.通过产品化,使仪器具备更加优异的抗震性、机动性、稳定性及适用性.目前已完成二次开发、

第三方权威机构检测认证及企业标准备案,进入中试小批量生产阶段.

仪器样机先后进行了多项对比实验和联合监测实验,包括在上海世博会期间与复旦大学联合监测实验,在广州亚运会期间与广州市环境监测站联合监测实验,中科院大气物理研究所及中国环境科学院试用等,以其优异的性能出色地完成了监测任务,入选了“十一五”国家重大科技成就展.温家宝总理高度关注我国质谱技术的发展,并亲自到气溶胶质谱仪器产业开发基地视察.

根据仪器的生产工艺要求,已先后累计投入资金近3 000万元,完整配备了仪器生产、调试及测试平台及检测工具;并通过二次开发及应用实验,培养并锻炼了一批高水平的研发、生产技术人员及售后服务人员;筛选并确定了仪器所有配件的稳定合格供应商,确保仪器可小批量生产且性能稳定可靠,以及用户需求可得到高效回应.可以预见,该仪器将在

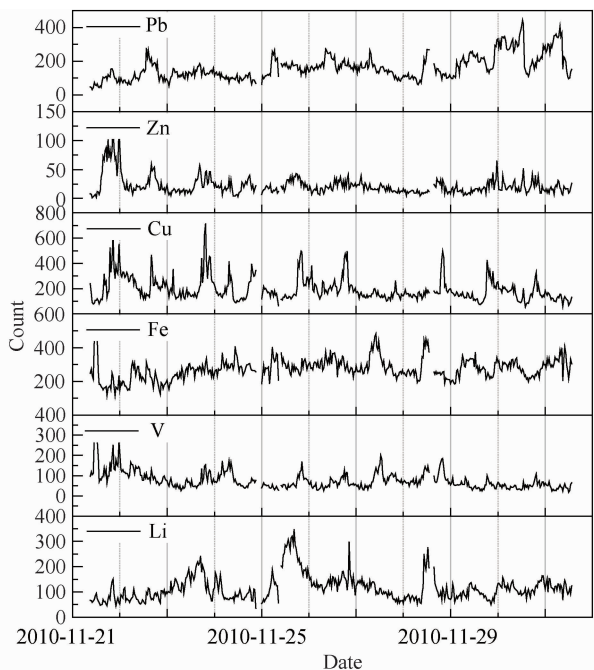


图4 含Li,V,Fe,Cu,Zn,Pb颗粒物数随日期变化趋势图

Fig.4 Trend of particles including Li, V, Fe, Cu, Zn, Pb with date

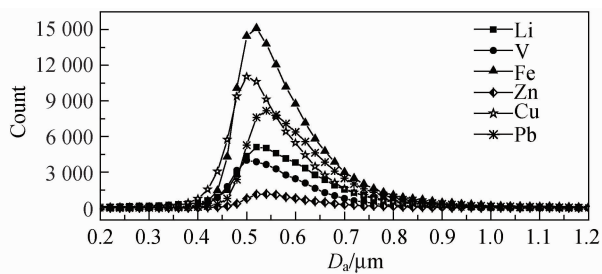


图5 含Li,V,Fe,Cu,Zn,Pb颗粒物的粒径分布

Fig.5 Size distribution of particles including Li, V, Fe, Cu, Zn, Pb

环保、工业生产、医药及国防等领域作出贡献。

5 结束语

SPAMS 是目前我国开发的最复杂的质谱仪器,其研制成功对推动我国分析仪器技术的进步具有重要意义,必将在我国的气溶胶分析领域发挥巨大的作用,加快我国高端科学仪器研究开发的脚步,缩小与发达国家的科研差距。当然,SPAMS 还有许多难题有待解决,比如提高定量的准确性、提高颗粒的检

测效率、提高颗粒粒径的检测范围、将颗粒的光学特性与物理尺寸和化学成分信息相结合等,这些都是世界性的难题,但这些问题也必将激励着我们继续前进。

参考文献:

- [1] PRATHER K A, NORDMEYER T, SALT K. Real-time characterization of individual aerosol using time-of-flight mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66:1403-1407.
- [2] NORDMEYER T, PRATHER K A. Real-time measurement capabilities using aerosol time-of-flight mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 1994, 66:3540-3542.
- [3] LI L, HUANG Z, DONG J, et al. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 303:118-124.
- [4] 黄正旭,高伟,董俊国,等. 实时在线单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪的研制[J]. *质谱学报*, 2010, 31(6): 267-273.
- [5] CHANDRA M P, VENKATA M S, BALARAM V, et al. A study on trace elemental composition of atmospheric aerosols at a semi-arid urban site using ICP-MS technique [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, 40(1): 136-146.
- [6] 周国庆,朱凤蓉,张子斌,等. 大气气溶胶中超痕量钪的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)分析[J]. *质谱学报*, 2002(3): 151-155.
- [7] LINAK W P, WENDT J O L. Toxic metal emissions from incineration-mechanisms and control [J]. *Prog Energy Combust Sci*, 1993, 19:41.
- [8] MURPHY D M, HUDSON P K, CZICZO D J, et al. Distribution of lead in single atmospheric particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(12): 3195-3210.
- [9] SILVA P J, CARLIN R A, PRATHER K A. Single particle analysis of suspended soil dust from Southern California [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(11): 1811-1820.

(编辑:刘志强)