第 29 卷 第 4 期
2008 年 7 月

质 谱 学 报
Journal of Chinese Mass Spectrometry Society

Vol. 29 No. 4
Jul. 2008

在线单粒子质谱研究进展

李海洋[1]，张娜珍[1,2]，王卫国[1,2]，董 璨[1,2]

(1. 中国科学院大连化学物理研究所，辽宁 大连 116023；2. 中国科学院研究生院，北京 100039)

摘要：单粒子质谱(SPMS)能够在线测量气溶胶粒子的粒径和化学组成，在大气化学研究、环境污染监测等方面有广泛的应用前景。一般的在线单粒子质谱主要由进样系统，粒径测量系统和化学组分分析系统三部分组成。气溶胶粒子来源广泛，组成复杂，对于不同类型的气溶胶粒子需要采用不同的电离方式。用于研究气溶胶颗粒的单粒子质谱种类繁多，激光电离单粒子质谱和电子轰击电离单粒子质谱是最早出现也是目前发展较为成熟的两种仪器。近年来出现了一些采用软电离技术的新型单粒子质谱，能够对气溶胶的化学组分进行定量分析。随着科技的不断发展，提高仪器的性能以扩展仪器的应用范围，仪器的商品化将是单粒子质谱仪发展的主要趋势。

关键词：在线单粒子质谱；气溶胶；解吸电离；软电离

中图分类号：O657.63 **文献标识码**：A **文章编号**：1004-2997(2008)04-248-09

Developments of Single Particle Mass Spectrometry

LI Hai-yang[1], ZHANG Na-zhen[1,2], WANG Wei-guo[1,2], DONG Can[1,2]

(1. *Graduate Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian* 116023, *China*;
2. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100039, *China*)

Abstract: Aerodynamic diameter and chemical compositions of single aerosol are obtained by single particle mass spectrometry (SPMS) in real time. SPMS has wide application prospect in monitoring tropospheric aerosols and environment pollution study. A single particle mass spectrometry usually composed of inlet system, particle diameter measurement system and chemical composition analysis system. Different types of SPMS were developed for analyzing aerosols with various sources and complex composition. Two types of SPMS including laser ionization and EI ionization SPMS are introduced according to the difference on ionization method and the new SPMS using soft ionization technology, which capable of quantitative analysis are specifically presented. With the development of science and technology, the main studies focus on wider applications and higher performance.

Key words: on line single particle mass spectrometry; aerosol; desorption ionization; soft ionization

收稿日期：2007-12-10；**修回日期**：2007-12-29

基金项目：中国科学院科研知识创新工程领域前沿项目(K2006C1)

作者简介：李海洋(1964～)，男(汉族)，河南汤阴人，研究员，从事快速检测新方法新技术研究。E-mail: hli@dicp.ac.cn

气溶胶是固态或液态颗粒分散于气相介质中所形成的分散相体系,是地球大气的重要组成部分[1]。大气气溶胶的来源广泛,自然活动和人类活动[2]可以产生大量的气溶胶,大气污染物之间相互作用也会产生二次气溶胶。气溶胶的存在有利有弊,人类无节制的生产活动产生的气溶胶已经使人类的生活空间受到严重的污染。传统的气溶胶分析技术需要先对气溶胶采样富集,然后送入实验仪器分析,分析耗时长,且在分析过程中粒子的形态及化学性质都会发生变化,不能得到粒子的瞬时变化信息,因此发展能够对气溶胶粒子进行在线分析的仪器具有重要意义。

单粒子质谱能够对气溶胶粒子最重要的两个参数——粒径和化学组成进行实时测量,是在线气溶胶分析测量的重要仪器。20 世纪 70 年代,Davis 等就用表面热解吸电离磁质谱对气溶胶进行了初步的在线测量。90 年代,Gard 等[3]用单粒子质谱对沿海气溶胶的实时监测中,首次观测到海盐粒子与大气中微量硝酸反应生成硝酸钠的非均相反应过程,显示了单粒子质谱在阐明大气中气-粒非均相反应的重要作用,其在线测量的优点吸引了众多研究人员的关注,并得到了迅速发展。近几年,通过几次大型的国际观测计划,如 ACE-Asia[4]、Atlanta Supersite experiment[5-6]等,多个国家的不同类型单粒子质谱之间的合作,对东亚以及西北太平洋地区的矿物尘埃粒子的化学、辐射特性以及它们对气候的影响进行检测,进一步显示了单粒子质谱在大气化学研究中的重要应用前景。目前,单粒子质谱仪的研究正处于上升阶段,商品化的单粒子质谱已经出现,但是由于价格较高,只有少数大型的国家监测机构购买使用,国内的此类仪器还处于初步的研究阶段。

在线分析气溶胶组成时,为了满足不同的研究要求,需采用不同的电离检测方法。最初采用的是单束激光解吸电离单个气溶胶颗粒,此方法对于地壳元素以及无机盐组分有较好的电离效果,从检测到的质谱图可以得到气溶胶组成的详细信息。随着环境污染的加剧,大气中很多粒子含有有机物,单束激光解吸电离有机气溶胶产生的碎片离子多,质谱图复杂,给谱图解析和定量带来了很大的困难。为了解决此问题,近年来不断有新的软电离方法应用到单粒子质谱中,给有机气溶胶的在线分析和定量带来曙光。

1　单粒子质谱的组成与结构

常见的单粒子质谱仪由进样系统,粒径测量系统以及单粒子化学组分分析系统三部分组成。

1.1　进样系统

目前在单粒子质谱中使用较多的进样系统有三种:喷嘴(nozzle),空气动力学透镜(aerodynamic focusing lens)以及动态聚焦系统(dynamic focusing system)。三种进样系统的结构及效率不同,但都是依据空气动力学的原理将粒子形成紧凑的单粒子束。

喷嘴是最早用在单粒子质谱中的进样方式,一般为中空的锥形结构,出口为一段毛细管(一般长 3～5 mm,内径 0.5～1 mm)。入口压强为大气压,出口压强为几个 torr,在如此大的压差下,气溶胶粒子通过喷嘴后发生绝热超声膨胀,受周围气体分子的碰撞加速,形成高速运动的气溶胶粒子束,气体分子通过多级差分系统除去。通过改变出口处毛细管的长度及内径,可以改变有效传输的粒径范围。喷嘴可以将粒径在 1 μm 以上的粒子有效地传输到质谱中,但传输效率随粒径减小而降低,对亚微米粒子的传输效率较低。

为了提高进样系统对气溶胶粒子,特别是亚微米粒子的传输,出现了传输效率更高的空气动力学透镜。空气动力学透镜由一系列中心口径逐渐减小的环形薄片组成,薄片之间通过支撑柱支撑,出口为毛细管(长 3～5 mm,内径约 3 mm)。不同内径的环形薄片可以有效地传输不同粒径的粒子,多个环形薄片组合就可以将一定粒径范围内的粒子有效聚焦,形成紧凑的气溶胶粒子束。Jayne 等[7]用 Fluent 软件模拟的空气动力学透镜对气溶胶粒子的聚焦结果示于图 1[7],可以看到,对入口处不同位置的气溶胶粒子,经空气动力学透镜后都可以有效地聚焦为一束极细的粒子束。据报道[8-9],五个内径 3.5～5 mm 的透镜单元,在操作压力 33.322 Pa 左右时,对 0.01～0.5 μm 粒子的传输效率可以达到 100%。现在,单粒子质谱的进样系统多为空气动力学透镜,喷嘴进样系统也有一定的应用。

动态聚焦系统由 Mallina 等[10]报道,通过连续改变进样薄壁孔上方限流孔的流速,从而连续改变薄壁孔的操作压力,将一定粒径的粒子引入质谱。当操作压强从 1.01×10^5 Pa 变化至 4.0×10^2 Pa 时,可以传输的粒子粒径从 1.8 μm 变

化至 35 nm,传输效率均接近 100%。动态聚焦系统的不足之处在于,一个操作条件下只能传输一种粒径的粒子,不能同时对多分散的气溶胶粒子进行分析,只能用于某些特定用途的单粒子质谱中。

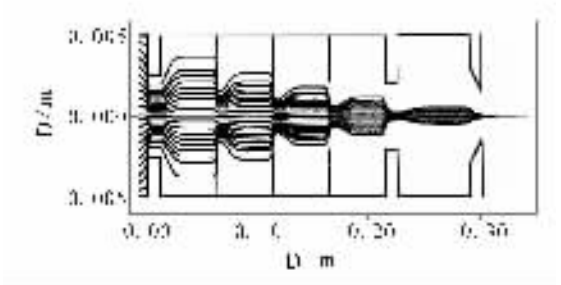

图 1 Fluent 软件模拟的空气动力学透镜对气溶胶粒子的聚焦作用

Fig. 1 Fluent simulation results illustrating the focusing action of the aerodynamic particle beam forming lens

1.2 粒径测量系统

气溶胶粒子的空气动力学粒径,指对一个任意密度和形状的气溶胶粒子,若与一个单位密度($1\ g \cdot cm^{-3}$)的球形粒子具有相同的空气动力学特征时,球形粒子的直径就是该气溶胶粒子的空气动力学直径。粒子的空气动力学粒径与其几何粒径,密度,形状等因素有关。在利用单粒子质谱对气溶胶粒子进行粒径测量时,一般得到的都是粒子的空气动力学粒径。

根据空气动力学原理,经过进样系统的粒子会获得一个速度分布,其中小粒子获得较大的速度,粒径较大的粒子获得较小的速度,粒子的粒径与速度满足式(1):

$$D = a \times e^{-bV} \qquad \text{式(1)}$$

其中 D 为粒子的空气动力学直径;V 为粒子的速度;a、b 为常数。通过测量单粒子通过固定距离所用的时间可以确定粒子的速度,从而得到粒子的空气动力学粒径。在实际测量中,常使用两种方式得到气溶胶粒子的粒径分布:一是测量粒子通过距离固定的两束连续激光的时间;二是测量粒子通过一个以固定频率转动的不锈钢斩波盘到电离系统的时间。

1.3 化学组分分析系统

化学组分分析系统由电离源及检测器组成。从粒径测量系统出来的气溶胶粒子束进入化学组分分析系统,粒子被电离源解吸、电离,产生的离子由检测器检测,得到单粒子的化学组成信息。

单粒子质谱中应用最广的电离源是激光,它的能量高,几乎可以有效电离所有化学组分,在气溶胶分析中有着独特优势。其次还有电子轰击电离(EI),共振增强多光子电离(REMPI),场致电离以及近年来发展的一些软电离方法,如基质辅助激光解析电离(MALDI)、化学电离等。

单粒子质谱中常用的检测器有飞行时间质谱,四极杆质谱以及离子阱质谱。飞行时间质谱的灵敏度高、检测速度快(微秒级),可以获得单粒子组成的完整信息,是采用最多的检测器。四极杆质谱与离子阱质谱的体积小巧、结构简单,技术发展比较成熟,已逐渐应用于单粒子质谱分析中。

2 单粒子质谱仪器进展

一般来说,单粒子质谱仪器就是上述的各种进样系统、粒径测量系统和化学组分分析系统的组合。仪器的进展主要体现在电离方式的进展,不同的电离方式赋予单粒子质谱仪器不同的检测能力,激光电离单粒子质谱与电子轰击电离单粒子质谱是出现最早、发展最快、也是最具代表性的两类单粒子质谱,目前已有商品化的产品出现。近年来应用于定量研究的单粒子质谱逐渐受到人们的关注,特别是一些软电离技术的采用,使得单粒子质谱的定量成为可能,下面就不同类型单粒子质谱仪器的进展做详细介绍。

2.1 激光电离单粒子质谱

1984 年 Sinha 等[11]最早将激光用于气溶胶的电离,Salt 等[12]将粒径测量与电离激光的触发相配合,研制出世界上首台能够对多分散的气溶胶进行连续测量的在线单粒子质谱——气溶胶飞行时间质谱(aerosol time-of-flight mass spectrometer,ATOFMS)。激光电离单粒子质谱从 20 世纪 90 年代起得到了快速的发展,至今已有多种用于气溶胶检测的仪器[13-15],其结构示意图示于图 2[16]。

气溶胶通过空气动力学透镜形成紧凑的单粒子束,进入粒径测量区的粒子依次通过两束间距固定的测速激光,粒子与测速激光碰撞产生的散射光由两个光电倍增管接收,确定粒子通过两束散射光的时间,即可得到粒子的空气动力学粒径。此类仪器设计的巧妙之处在于,可以通过散

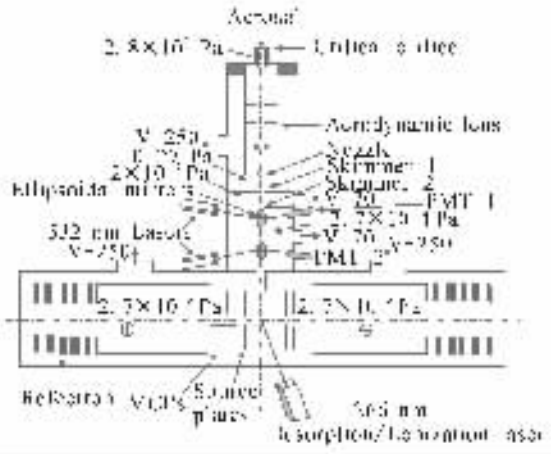

图 2　ATOFMS 结构示意图

Fig. 2　Schematic of the ATOFMS

射光确定粒子的到来,在合适的时间触发电离激光,使粒子运行至电离区时正好被电离激光解吸/电离,从而提高激光击中气溶胶的效率。电离产生的正负离子用双极飞行时间质谱检测。

一般所用的测速激光为波长 532 nmm 的 Nd:YAG,也有红外及近红外激光(633～820 nmm)。粒径小于测速激光波长的粒子碰撞产生的散射光急剧减小,因此提高粒子散射光的收集效率可以扩展仪器检测的粒径范围,同时提高电离激光与气溶胶粒子的碰撞效率。Su 等[16]采用电镀的椭球镜将粒子与测速激光碰撞产生的散射光聚焦,经 PMT 收集的散射光信号通过快速放大器以及滤噪装置,在粒子浓度低于 20 个每立方厘米时,可以检测的最小粒子的粒径低至 95 nmm,检测效率达到 0.3%。Zelenyuk 等[14]通过调节粒子束的位置提高粒子与测速激光的碰撞几率,采用椭球镜提高散射光的收集效率,可以对 50～3 500 nmm 的大气气溶胶粒子进行有效地测量。

国内的单粒子质谱研究已经起步,主要为激光电离单粒子质谱,研究单位是中科院大连化学物理研究所和安徽光学精密机械研究所。仪器的设计加工及软硬件系统均为国内科研人员自主研发,现已经可以用于气溶胶的在线测量,但测量效率、仪器的自动化程度等有待提高。目前两个研究小组的科研人员已经对大气气溶胶[17],实验室发生的有机及生物气溶胶[18-19]进行了初步的测量研究。

2.2　电子轰击电离单粒子质谱

Worsnop 研究小组开发的气溶胶质谱[7](aerosol mass spectrometry,AMS)以电子轰击电离作为电离源,用四极杆作为质量检测器,其结构示于图 3。电子轰击电离源的电离性能稳定、电离效率高、且没有基质效应,加之四极杆质谱优越的定量能力,此类仪器可以对气溶胶单粒子中挥发性和半挥发性组分进行定量分析。仪器的进样系统采用空气动力学透镜,进入仪器粒径测量区的粒子由不锈钢斩波盘进行调制,其直径为 5 cm,沿直径有两道宽 0.13 cm 的狭缝,以 150 Hz 固定的频率转动,根据不同粒径的粒子经过斩波盘到达电离区的飞行时间不同,对粒子空气动力学粒径进行测量。到达电离区的气溶胶粒子由加热的 0.1 mm 厚的钨丝热解吸,产生的化合物蒸气随后通过电子轰击电离,产生的离子由四极杆质谱扫描。仪器的不足之处在于热解析不能用于检测难融物,如煤烟颗粒、海盐气溶胶等,另外,四极杆质谱得到的是单粒子的某一化学组成信息,而不是整体信息。

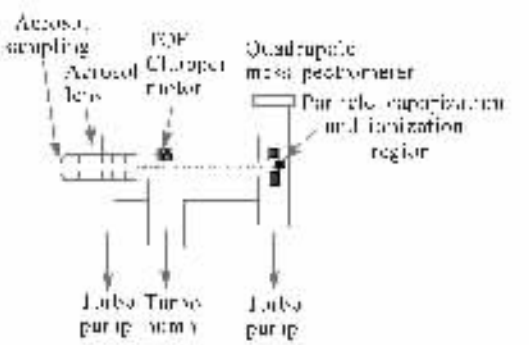

图 3　AMS 结构示意图

Fig. 3　Schematic of the aerosol mass spectrometer

Drewnick 等[20]以及 DeCarlo 等[21]在 AMS 仪器的基础上设计出以飞行时间质谱作为检测器的 TOF-AMS 以及 HR-TOF-AMS,克服了四极杆质谱不能得到单粒子完整谱图的不足,在 m/z 200 处分辨率最高可以达到 4 300,是目前单粒子质谱中可以达到的最高分辨率。

Tobias 等[22]、Chattopadhyay 等[23]对 AMS 的热解吸方式进行了改造,对 0.02～0.5 μm 的二次有机气溶胶进行检测。气溶胶经空气动力学透镜进入质谱后,撞击在一低温钼金属薄片(－50 ℃)上并被收集,以减少一些不稳定样品

的蒸发。缓慢加热薄片(0.75～1.5 ℃ · min^{-1})使气溶胶按蒸气压的不同依次蒸发解吸,可以对蒸气压相差 5 个数量级的化合物进行有效地检测。他们还对烟雾腔中 1-十四烯与臭氧反应过程及主要反应产物进行了定量监测,为二次有机气溶胶的研究提供了有用信息,用此方法还可以对低挥发性有机化合物的蒸气压进行测量。

2.3 软电离源单粒子质谱

用于单粒子质谱的软电离技术按其来源可以分为三类:一是对已有的单粒子质谱电离技术的改进,遵循的原则是将气溶胶粒子的解吸和电离过程分开进行,降低解吸产生的气溶胶粒子的蒸气密度,减少基体效应,如两步激光解吸/电离等,此方法只需对原先的单粒子质谱电离源稍做改动即可实现,因此是单粒子质谱中最早出现的软电离方法;二是发展新型的专门用于气溶胶分析的新型软电离技术,如光电子共振捕获电离源等;三是将已有的软电离技术,如基质辅助激光解吸电离、化学电离等引入到气溶胶粒子分析中。

2.3.1 两步解吸/电离单粒子质谱

Morrical 等[24]以及 Zelenyuk 等[25]用两束间隔 2～3 μs 的激光将气溶胶解吸附和电离过程分开进行,在短暂的时间间隔内解吸产生的化合物蒸气密度降低,减少了电离过程中的基质效应。同时,使用的电离激光能量比采用单束激光解吸/电离低 2 个数量级左右,产生的碎片离子较少,适合测量有机化合物,并可以进行初步的定量分析。他们对香烟以及木材燃烧产生的烟气进行了在线测量,结果示于图 4[24]。在用单束激光解吸、电离香烟燃烧产生的气溶胶单粒子时,需要的能量较高(1.7×10^7 W · cm^{-3}),产生的谱图中有机碳主要是质量数低于 100 的小分子碎片;在用 1.5×10^7 W · cm^{-3} 的 CO_2 激光解吸香烟单粒子,经过 600 ns 的延时之后,用 4.34×10^6 W · cm^{-3} 的 266 nmm Nd:YAG 激光电离,所得到的质谱图中碎片离子数明显减少,更易于确定香烟燃烧气溶胶的组分。

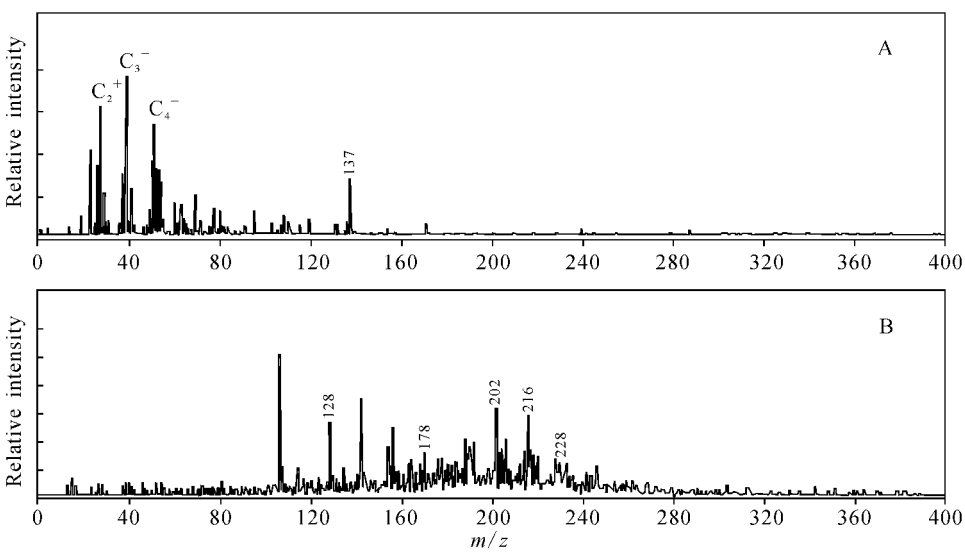

图 4 香烟燃烧产生气溶胶粒子

A. 单光束解析/电离;B. 两步激光解析/电离

Fig. 4 Individual sidestream cigarette smoke particles

A. obtained with a single Nd:YAG pulse (266 nm) desorption/ionization; B. two-step desorption/ionization

在目前的两步激光解吸/电离单粒子质谱中,一般使用 CO_2 激光器或 Nd:YAG 激光器产生的 1 064 nmm[26-27]激光作为解吸激光,也有人通过加热使气溶胶解吸[28-29]。电离激光的波长最常用的仍为 266 nmm,一些研究小组[30-31]尝试用能量更低的 118 nmm、142 nmm 紫外光作为电离激光,以进一步减少电离产生的碎片粒子。Mysak 等[29]还将同步辐射源作为电离源,通过改变同步辐射源的能量,使被测粒子在能量接近电离能时电离,更容易得到粒子组分的母体

离子,对油酸、亚油酸、亚麻酸、胆固醇四种重要的大气气溶胶组成物质的电离能进行测量。

2.3.2　气溶胶光电子共振捕获电离质谱(aerosol photoelectron resonance capture ionization mass spectrometry,Aerosol PERCI-MS)　光电子共振捕获电离源[32]是由 Petrucci 研究小组设计,用于单粒子质谱的软电离源,因其产生的光电子能量很低,产生的碎片离子很少,谱图简单,在有机气溶胶的分析中有不可比拟的优势。

Aerosol PERCI-MS 结构示于图 5[23]。波长可调的紫外光(235～300 nmm)以 10 Hz 的频率照射在纯铝光阴极上,紫外光能量调至低于 1 mJ/Pulse 以产生能量较低的光电子,产生的光电子流密度足以有效地电离化合物。用此仪器检测气溶胶时,需要先将气溶胶通过加热的金属丝蒸发解吸为化合物蒸气,灯丝与光阴极的距离需很近,使产生的化合物蒸气能有效地电离。他们用 Aerosol PERCI-MS 对油酸、油酸甲酯、亚麻酸甲酯等的臭氧化反应及其产生的二次有机气溶胶进行了研究,根据不同反应时间所得到质谱图的变化,对反应过程进行推断。

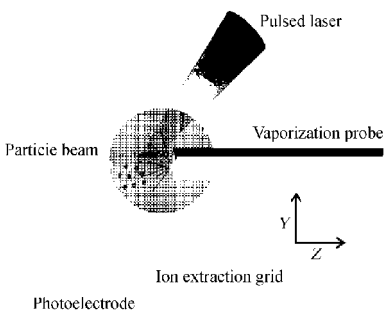

图 5　PERCI 电离源示意图

Fig. 5　Schematic representation of the PERCI source

2.3.3　气溶胶化学电离质谱(aerosol chemical ionization mass spectrometry, Aerosol CIMS)

化学电离通过试剂离子与被测物分子发生分子-离子反应而使被分析物电离,也是一种软电离方法。用化学电离源得到的质谱图碎片离子少,更易解析,物质分子质量的信息更加精确,同时可以通过选择不同的试剂离子对检测的灵敏度以及被分析物进行选择,因此广泛应用于有机化合物的检测中。Mcmurry 等[34-35]和 Hearn 等[36-37]尝试将化学电离质谱用于气溶胶离子检测。

Hearn 等[38]研制的 Aerosol CIMS 示意图示于图 6,气溶胶粒子经过限流孔进入高温管道(约 480 ℃)加热蒸发,产生的气溶胶蒸气进入垂直放置的不锈钢反应管(约 400 ℃),与试剂离子发生分子-离子反应被电离,产生的离子由四极杆质谱检测。他们还将气溶胶粒子经过单极气溶胶电荷发生器带上单一极性的电荷,由带有约 4 000 V 高压的金属丝静电收集器收集,在离子反应区加热解吸并与试剂离子发生分子-离子反应电离,用于检测 6～20 nmm 超细粒子,对硫酸盐和铵盐的检测效率可以达到 1 pg,完全能够满足大气气溶胶中痕量组分的测量。

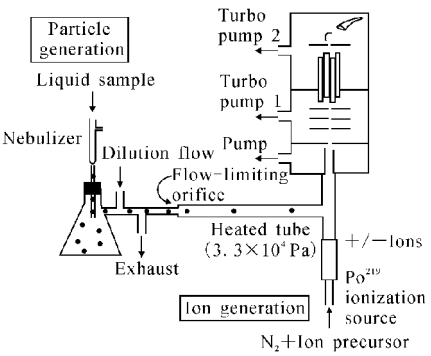

图 6　气溶胶化学电离质谱示意图

Fig. 6　Skemetic of Aerosol CIMS

Hoffmann 研究小组将大气压下化学电离质谱(APCI-ITMS)用来研究实验室生物质有机气体 α-蒎烯与臭氧氧化产生的二次有机气溶胶[39-42],仪器的时间分辨率可达 1 s,在在线监测二次反应产生的有机气溶胶方面有一定的应用。

2.3.4　基质辅助激光解析电离单粒子质谱(matrix-assisted laser desorption ionization, MALDI-SPMS)　MALDI 技术诞生于 80 年代末,使传统的用于小分子物质研究的质谱技术发生了革命性的变革。作为一种有效地软电离方式,MALDI 技术在生物气溶胶的测量方面有广泛的应用前景。MALDI-SPMS 仪器的结构与激光电离单粒子质谱相似,关键在于如何使气溶胶粒子带上基质。一些研究工作者将分析物和基质溶于溶剂中混合均匀,通过气溶胶发生器产生包含基质和分析物的气溶胶粒子[43-45]。Johnston 等[46]测量了亮氨酸脑啡呔、段杆菌肽-S 与基质的混合比例不同时信号强度的变化,发现两种化合物混合时存在着其中一种化合物信号的猝灭,即两化合物在基质表面存在竞争吸附。Gard 等[47]最低可以检测到只含 14 zmol 短杆菌肽的气溶胶单粒子,为目前已知的检测限最低的 MALDI-TOF 数值。同时他们采用静电离

子引导以及延迟萃取离子的方法对飞行时间质谱进行优化，优化后的 MALDI-ATOFMS 可以检测到细胞色素 C 的三聚体（质量数 36 000 u）[48]。

另一种产生带基质的气溶胶粒子为在线添加基质法，使气溶胶粒子通过一个加热的含有基质的饱和/冷凝系统，在进入质谱前使粒子外层冷凝上基质[49-52]。Murray 等[49]研究了红霉素以及短杆菌肽气溶胶添加基质前后的粒径变化，粒径由（0.93±0.01）μm 增加到（1.13±0.04）μm，说明添加基质前后气溶胶粒子的粒径变化不大，不会影响粒径测量。Whitten 等[52]采用此方法将产生的 0.5～1 μm 气溶胶用离子阱质谱检测，基线分辨率可达 5 000，比一般用 MALDI-TOF 进行测量的分辨率高近 1 个数量级。可见，在线添加基质法不改变气溶胶的组成及粒径，有望对大气生物气溶胶进行在线检测。

3 结论与展望

单粒子质谱作为一种新型的在线分析技术，可以实时监测大气中气溶胶粒子的组成及粒径变化，在大气环境中的非均相反应监测、大气新粒子的形成以及环境污染监测等方面有广阔的应用前景。近年来，一些软电离方法在单粒子质谱中的应用，使其不仅可以得到气溶胶单粒子的组成信息，还可以进行初步的定量研究。

今后，单粒子质谱技术的发展仍然集中在如何进一步提高仪器的性能以扩展仪器的应用范围。对仪器的进样系统以及粒径测量系统而言，超细粒子的测量和传输是今后发展的重点。如何有效地传输超细粒子，特别是粒径小于 10 nmm 的初生粒子，并对其粒径进行测量等问题仍亟待解决。电离源仍然是单粒子质谱发展的关键，将最新出现的几种大气压下的直接电离技术，如实时直接分析技术（direct analysis in real time）[53]、大气压下彭宁电离（atmospheric-pressure penning ionization）[54]、直接电喷雾电离（direct electrospray ionization）[55]等引入到气溶胶分析中，将会进一步推进单粒子质谱的发展。

参考文献：

[1] 王明星. 大气化学[M]. 2 版. 北京：气象出版社，1999：183-190.

[2] 王明星，张仁健. 大气气溶胶研究的前沿问题[J]. 气候与环境研究，2001，6：119-124.

[3] GARD E E, KLEEMAN M J, GROSS D S, et al. Direct observation of heterogeneous chemistry in the atmosphere[J]. Science, 1998, 279: 1 184-1 187.

[4] ARIMOTO R, KIM Y J, KIM Y P, et al. Characterization of asian dust during ACE-Asia [J]. Global and Planet Change, 2006, 52: 23-56.

[5] LIU D Y, WENZEL R J, PRATHER K A. Aerosol time-of-flight mass spectrometry during the atlanta supersite experiment: 1. Measurements[J]. J Geophys Res Atmos, 2003, 108(7): 8 426.

[6] WENZEL R J, LIU D Y, EDGERTON E S, et al. Aerosol time-of-flight mass spectrometry during the atlanta supersite experiment: 2. scaling procedures[J]. Journal of Geophysical Research D: Atmospheres, 2003, 108(7): 8 427.

[7] JAYNE J T, LEARD D C, ZHANG X F, et al. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles[J]. Aerosol Sci Technol, 2000, 33:49-70.

[8] LIU P, ZIEMANN P J, KITTELSON D B, et al. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: Ⅰ. theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions [J]. Aerosol Sci Technol, 1995, 22: 3 293-3 313.

[9] LIU P, ZIEMANN P J, KITTELSON D B, et al. Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions[J]. Aerosol Sci Technol, 1995, 22: 3 314-3 324.

[10] MALLINA R V, WEXLER A S, RHOADS K P, et al. High speed particle beam generation: a dynamic focusing mechanism for selecting ultrafine particles[J]. Aerosol Sci Technol, 2000, 33: 87-104.

[11] SINHA M P. Laser-induced volatilization and ionization of microparticles[J]. Rev Sci Instrum, 1984, 55: 886-891.

[12] SALT K, NOBLE C A, PRATHER K A. Aerodynamic particle sizing versus light scattering intensity measurement as methods for real-time particle sizing coupled with time-of-flight mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1996, 68: 230-234.

[13] STEELE P T, SRIVASTAVA A, PITESKY M E, et al. Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere [J]. Anal Chem, 2005, 77: 7 448-7 454.

[14] ZELENYUK A, DAN I. Single particle laser ablation time-of-flight mass spectrometer: an introduction to SPLAT [J]. Aerosol Sci Technol, 2005, 39:554-568.

[15] MURPHY D M. The design of single particle laser mass spectrometers[J]. Mass Spectrom Rev, 2007, 26:150-165.

[16] SU Y, SIPIN M F, FURUTANI H, et al. Development and characterization of an aerosol time-of-flight mass spectrometer with increased detection efficiency [J]. Anal Chem, 2004, 76: 712-719.

[17] **梁　峰, 张娜珍, 王　宾, 等. 在线测量气溶胶大小和化学组分的质谱技术与应用[J]. 质谱学报**, 2005, 26: 193-197.

[18] **胡　睿, 方　黎, 郑海洋, 等. 若干芳香族化合物气溶胶单粒子的在线测量[J]. 量子电子学报**, 2005, 22: 418-422.

[19] **周留柱,顾学军, 朱　元,等.气溶胶单粒子的检测效率与基质辅助激光解析电离研究[J]. 中国激光**, 2006, 33: 97-101.

[20] DREWNICK F, HINGS S S, DECARLO P, et al. A new time-of-flight aerosol mass spectrometer (tof-ams)-instrument description and first field deployment [J]. Aerosol Sci Technol, 2005, 39: 637-658.

[21] DECARLO P F, KIMMEL J R, TRIMBORN A, et al. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer [J]. Anal Chem, 2006, 78: 8 281-8 289.

[22] TOBIAS H J, ZIEMANN P J. Compound identification in organic aerosols using temperature-programmed thermal desorption particle beam mass spectrometry [J]. Anal Chem, 1999, 71: 3 428-3 435.

[23] CHATTOPADHYAY S, TOBIAS H J, ZIEMANN P J. A method for measuring vapor pressures of low-volatility organic aerosol compounds using a thermal desorption particle beam mass spectrometer [J]. Anal Chem, 2001, 73: 3 797-3 803.

[24] MORRICAL B D, FERGENSON D P, PRATHER K A. A coupling two-step laser desorption/ionization with aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of individual organic particles [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 1998, 9:1 068-1 073.

[25] ZELENYUK A, CABALO J, BAER T, et al. Mass spectrometry of liquid aniline aerosol particles by ir/uv laser irradiation [J]. Anal Chem, 1999, 71: 1 802-1 808.

[26] OKTEM B, TOLOCKA M P, JOHNSTON M V. On-line analysis of organic components in fine and ultrafine particles by photoionization aerosol mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2004, 76: 253-261.

[27] CZICZO D J, THOMSON D S, THOMOSON T L, et al. Particle analysis by laser mass spectrometry (PALMS) studies of ice nuclei and other low number density particles [J]. Int J Mass Spectrom, 2006, 258:21-29.

[28] SYKES D C, WOODS E, SMITH G D, et al. Thermal vaporization-vacuum ultraviolet laser ionization time-of-flight mass spectrometry of single aerosol particles [J]. Anal Chem, 2002, 74: 2 048-2 052.

[29] MYSAK E R, WILSON K R, JIMENEZ-CRUZ M, et al. Synchrotron radiation based aerosol time-of-flight mass spectrometry for organic constituents [J]. Anal Chem, 2005, 77: 5 953-5 960.

[30] WOODS E, SMITH G D, DESSIATERIK Y, et al. Quantitative detection of aromatic compounds in single aerosol particle mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2001, 73: 2 317-2 322.

[31] NASH D G, LIU X F, MYSAK E R, et al. Aerosol particle mass spectrometry with low photon energy laser ionization [J]. Int J Mass Spectrom, 2005, 241: 89-97.

[32] LAFRANCHI B W, PETRUCCI G A. Photoelectron resonance capture ionization (PERCI): a novel technique for the soft-ionization of organic compounds [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2004, 15: 424-430.

[33] ZAHARDIS J, LAFRANCHI B W, PETRUCCI G A. The heterogeneous reaction of particle-phase methyl esters and ozone elucidated by photoelectron resonance capture ionization: direct products of ozonolysis and secondary reactions leading to the formation of ketones [J]. Int J Mass Spectrom, 2006, 253: 38-47.

[34] SMITH J N, MOORE K F, MCMURRY P H, et al. Atmospheric measurements of sub-20 nm diameter particle chemical composition by thermal desorption chemical ionization mass spectrometry [J]. Aerosol Sci Technol, 2004, 38: 100-110.

[35] VOISIN D, SMITH J N, SAKURAI H, et al. Thermal desorption chemical ionization mass spectrometer for ultrafine particle chemical composition [J]. Aerosol Sci Technol, 2003, 37:

471-475.

[36] HEARN J D, SMITH G D. Reactions and mass spectra of complex particles using aerosol CIMS [J]. Int J Mass Spectrom, 2006, 258: 95-103.

[37] HEARN J D, LOVETT A J, SMITH G D. Ozonolysis of oleic acid particles: evidence for a surface reaction and secondary reactions involving criegee intermediates [J]. Phys Chem Chem Phys, 2005, 7: 501-511.

[38] HEARN J D, SMITH G D. A chemical ionization mass spectrometry method for the online analysis of organic aerosols [J]. Anal Chem, 2004, 76: 2 820-2 826.

[39] KUCKELMANN U, WARSCHEID S, HOFFMANN T. On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2000, 72: 1 905-1 912.

[40] WARSCHEID B, HOFFMANN T. On-line measurements of α-pinene ozonolysis products using an atmospheric pressure chemical ionisation ion-trap mass spectrometer [J]. Atmos Environ, 2001, 35: 2 927-2 940.

[41] WARSCHEID B, HOFFMANN T. Direct analysis of highly oxidised organic aerosol constituents by on-line ion trap mass spectrometry in the negative-ion mode [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2002, 16: 496-504.

[42] HARRIS W A, REILLY P T, WHITTEN W B. Detection of chemical warfare-related species on complex aerosol particles deposited on surfaces using an ion trap-based aerosol mass spectrometer [J]. Anal Chem, 2007, 79: 2 354-2 358.

[43] HE L, MURRAY K K. 337 nm Matrix-assisted laser desorption/ionization of single aerosol particles [J]. J Mass Spectrom, 1999, 34: 909-914.

[44] VAN WUIJCKHUIJSE A L, STOWERS M A, KLEEFSMAN W A, et al. Matrix-assisted laser desorption/ionisation aerosol time-of-flight mass spectrometry for the analysis of bioaerosols: development of a fast detector for airborne biological pathogens [J]. J Aerosol Sci, 2005, 36: 677-687.

[45] BOGAN M J ,PATTON E ,SRIVASTAVA A, et al. Online aerosol mass spectrometry of single micrometer-sized particles containing poly(ethylene glycol) [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2007, 21:1 214-1 220.

[46] MANSOORI B A, JOHNSTON M V, WEXLER A S. Matrix-assisted laser desorption/ionization of size and composition selected aerosol particles [J]. Anal Chem, 1996, 68: 3 595-3 601.

[47] RUSSELL S C, CZERWIENIEC G, LEBRILLA C, et al. Achieving high detection sensitivity (14 zmol) of biomolecular ions in bioaerosol mass spectrometry [J]. Anal Chem, 2005, 77: 4 734-4 741.

[48] CZERWIENIEC G A, RUSSELL S C, LEBRILLA C B, et al. Improved sensitivity and mass range in time-of-flight bioaerosol mass spectrometry using an electrostatic ion guide [J]. J Am Soc Mass Spectrom, 2005, 16: 1 866-1 875.

[49] STOWERS M A, VAN WUIJCKHUIJSE A L, MARIJNISSEN J C M, et al. Application of matrix-assisted laser desorption/ionization to on-line aerosol time-of-flight mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2000, 14: 829-833.

[50] JACKSON S N, MURRAY K K. Matrix addition by condensation for matrix-assisted laser desorption/ionization of collected aerosol particles [J]. Anal Chem, 2002, 74: 4 841-4 844.

[51] JACKSON S N, MISHRA S, MURRAY K K. On-line laser desorption/ionization mass spectrometry of matrix-coated aerosols [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2004, 18: 2 041-2 045.

[52] HARRIS W A, REILLY P T A, WHITTEN W B. Aerosol MALDI of peptides and proteins in an ion trap mass spectrometer: trapping, resolution and signal-to-noise [J]. Int J Mass Spectrom, 2006, 258: 113-119.

[53] CODY R B, LARAMEE J A, DURST H D. Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions [J]. Anal Chem, 2005, 77: 2 297-2 302.

[54] HIRAOKA K, FUJIMAKI S, KAMBARA S, et al. Atmospheric-pressure penning ionization mass spectrometry [J]. Rapid Commun Mass Spectrom, 2004, 18: 2 323-2 330.

[55] CHEN H W, TALATY N N, TAKATS Z, et al. Desorption electrospray ionization mass spectrometry for high-throughput analysis of pharmaceutical samples in the ambient environment [J]. Anal Chem, 2005, 77: 6 915-6 927.