

用于纳米气溶胶质谱仪的 毛细管进样接口传输特性研究

郭晓天^{1,2}, 温作赢^{1,2}, 唐小锋¹, 顾学军¹, 张为俊^{1,3}

(1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学研究生院, 安徽 合肥 230026;

3. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026)

摘要:采用自制的 X 射线离子诱导成核纳米颗粒物生成装置, 通过纳米扫描迁移率颗粒物粒径谱仪 (Nano-SMPS) 测量纳米颗粒物通过毛细管之前、之后的粒谱分布, 获得了纳米颗粒物穿透率随毛细管的内径、长度及进样流量的变化曲线, 并对纳米颗粒物在毛细管中的传输损耗进行实验探究。同时, 结合气溶胶颗粒物传输沉积模型, 对纳米颗粒物的穿透率进行理论计算, 并与实验测量值进行比较和讨论。结果表明, 对于粒径小于 10 nm 的纳米颗粒物, 受布朗运动等因素的影响, 其穿透率与毛细管的尺寸及进样流量有较强的相关性。此外, 采用毛细管进样接口结合激光电离气溶胶飞行时间质谱仪对部分纳米颗粒物的化学成分进行检测, 获得了初步的实验结果。

关键词:气溶胶纳米颗粒物; 穿透率; 毛细管; 传输沉积模型; 纳米气溶胶质谱仪

中图分类号: O657.63

文献标志码: A

文章编号: 1004-2997(2018)06-0687-10

doi: 10.7538/zpxb.2018.0008

Transmission Characteristics of Capillary Sampling Interface for Nano-Aerosol Mass Spectrometer

GUO Xiao-tian^{1,2}, WEN Zuo-ying^{1,2}, TANG Xiao-feng¹,

GU Xue-jun¹, ZHANG Wei-jun^{1,3}

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

3. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Aerosol mass spectrometer as a powerful and on-line device has been widely utilized to probe the chemical composition of aerosol particles in the atmosphere. Several kinds of interfaces to transfer particles from air into vacuum have been employed in aerosol mass spectrometers. Among them capillary was developed as an interface to deliver

收稿日期: 2018-01-29; **修回日期:** 2018-03-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0200300); 国家自然科学基金项目(91644109)资助

作者简介: 郭晓天(1993—), 男(汉族), 江苏人, 硕士研究生, 从事大气气溶胶质谱仪研制。E-mail: guoxiaotian93@163.com

通信作者: 张为俊(1962—), 男(汉族), 安徽人, 研究员, 从事大气物理与大气化学研究。E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn

网络出版时间: 2018-05-14; **网络出版地址:** <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2979.TH.20180511.1647.008.html>

large particles with a limited size distribution before. We proposed here to use capillary as a sampling interface for nano-aerosol mass spectrometer and the penetration efficiency of nano-particles in capillary was investigated and presented. A home-made reactor was employed to generate nano-particles through X-ray ion-induced nucleation of gaseous mixture. The size distributions of the nano-particles at the inlet and the outlet of capillaries were measured, respectively, by using a commercial nanometer scanning mobility particle sizer (Nano-SMPS) and then the penetration efficiency was obtained. The size distribution of the particles generated from ion-induced nucleation was measured to be around 3-20 nm, where the lower detection limit was limited by the commercial Nano-SMPS. The penetration efficiency was dependent on the length and the inner diameter of capillary, in particular for the nano-particles with size of less than 10 nm due to the influences of Boltzmann diffusion et al. The penetration efficiency would decrease with the length and the bore size of the capillary as the particle diameter was less than 10 nm. The dependence of the penetration efficiency on the length and the bore size of capillary becomes insignificantly as the particle diameter is close to 20 nm. In addition, the penetration efficiency can be benefited from a large flow rate with a short transmission time in capillary. Then the penetration efficiency of the nano-particles in the capillaries was theoretically calculated by the aerosol transport and deposition model. The results showed that the obtained theoretical data could be comparable with the experimental results and their discrepancies were also discussed. As a representative example, a laser-based photoionization aerosol time-of-flight mass spectrometer (ATOF-MS) combined with the capillary interface was utilized to probe the chemical components of nano-particles and the initial results have also been presented in the article. These results have demonstrated that the capillary can be used as the sample interface of nano-aerosol mass spectrometer to deliver nano-particles. Also, on the basis of these results, it is of very interest to study the formation and evolution of atmospheric fine particles below 100 nm by nano-aerosol mass spectrometer in the future.

Key words: aerosol nano-particle; penetration efficiency; capillary; transport and deposition mechanism; nano-aerosol mass spectrometer

气溶胶颗粒物是大气污染物的重要组成部分,而形成的新粒子是大气中颗粒物的重要来源^[1-2]。大气新粒子的粒径位于气溶胶的成核模态(nucleation mode),一般小于 20 nm^[3-5]。这些新生成的纳米颗粒物在空气中的数密度非常大,其数目比例能够达到空气中总颗粒物的 80%,甚至更大^[1,6]。新粒子能够在大气中继续生长,通过吸收和散射太阳光,导致雾霾的发生。同时,由于纳米颗粒物的比表面积非常大,可以吸附大量的有害物质,容易沉积在人体的呼吸和心血管系统,危害人们的身体健康^[1,6-7]。

气溶胶质谱仪是检测大气中气溶胶颗粒物化学成分的有效工具,常采用小孔喷嘴、毛

细管和空气动力学透镜等进样装置传输颗粒物^[8-11]。其中,小孔喷嘴作为最简单的一种进样装置,在早期的气溶胶质谱仪中被经常使用,但是一种结构尺寸的小孔喷嘴只能够传输特定粒径的颗粒物,且颗粒物的粒径传输范围非常小^[11-14]。相对于小孔喷嘴而言,毛细管能够传输一定粒径范围内的颗粒物,被用于传输位于积聚模态(accumulation mode)和粗模态(coarse mode)之间的大粒径颗粒物^[11]。空气动力学透镜由于能够实现高效率传输较宽粒径范围内的颗粒物,在气溶胶质谱仪中得到了广泛的应用。例如,李海洋等研制的单颗粒气溶胶质谱仪^[15];周振等研制

的单颗粒气溶胶质谱仪^[16];盛六四等研制的同步辐射光电离气溶胶质谱仪^[17];以及束继年等研制的真空紫外放电灯电离气溶胶质谱仪^[18]等,均把空气动力学透镜作为进样接口。但是,对于粒径非常小的纳米颗粒物,空气动力学透镜的传输效率会随着颗粒物粒径减小而急剧下降^[19],主要是由于纳米颗粒物的自身惯性小,在传输过程中会紧随气体的运动轨迹而快速扩散,同时受布朗运动的影响,使得只有极少部分的纳米颗粒物能够被汇聚传输^[19-20]。为此,空气动力学透镜难以用于传输粒径位于成核模态的纳米颗粒物。

近10年来,随着质谱技术的快速发展,毛细管已被大量应用于多肽和蛋白质等生物大分子的传输,是大气压进样接口(atmospheric pressure interface, API)和非连续性大气压进样接口(discontinuous atmospheric pressure interface, DAPI)的重要组成部分^[21-23]。基于成核模态纳米颗粒物的质量数与多肽、蛋白质等生物大分子接近,在质谱中可以通过毛细管进样装置对纳米颗粒物进行传输,其一定宽度的粒径传输范围恰好能够满足成核模态纳米颗粒物的范围(~ 20 nm)。

在毛细管传输气溶胶颗粒物方面已有相关研究报道。例如, Mitchell等^[24]测量了粒径位于 $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ 颗粒物在毛细管中的穿透率,发现气溶胶颗粒物在毛细管中的穿透率与毛细管的内径和长度相关,而且微米尺度的气溶胶颗粒物无法通过内径为 $25 \sim 50 \mu\text{m}$ 的毛细管; Clement^[25]构建了气溶胶在毛细管中的传输理论模型; Tian等^[26]研究了粒径位于 $40 \sim 300$ nm

的气溶胶颗粒物在毛细管中的穿透率,结果显示,气溶胶颗粒物在毛细管中的穿透率随着毛细管长度的增加而降低,但是与毛细管内径并无明显的相关性。而对于成核模态纳米颗粒物在毛细管中的传输效率,目前尚未发现相关的文献报道。

本实验拟研究在大气压环境条件下粒径位于成核模态的纳米颗粒物在毛细管中的传输,并测量穿透率随毛细管内径、长度及进样流量的变化曲线。同时,结合大气气溶胶沉积扩散模型,对纳米颗粒物在毛细管传输中的穿透率进行理论计算,并与实验测量值进行比较和讨论,旨在获得毛细管尺寸、进样流量与纳米颗粒物穿透率之间的关系。此外,以毛细管作为进样接口,结合激光电离气溶胶飞行时间质谱仪对纳米颗粒物的化学成分进行检测,希望为下一步开发基于毛细管进样接口的纳米颗粒物气溶胶质谱仪器,以及检测纳米颗粒物的化学成分等提供理论依据。

1 实验装置

检测纳米颗粒物在毛细管中穿透率的实验装置示于图1。该装置主要由进气系统、离子诱导成核腔体、毛细管、颗粒物探测器4个部分组成。进气系统中流量受控的湿润 N_2 和 SO_2 气体混合后,进入离子诱导成核腔体内,经过软X射线照射产生纳米颗粒物,然后通过毛细管,由后侧的颗粒物探测器测量其粒径分布。

1.1 纳米颗粒物发生器

采用离子诱导成核的方法可以产生大量粒

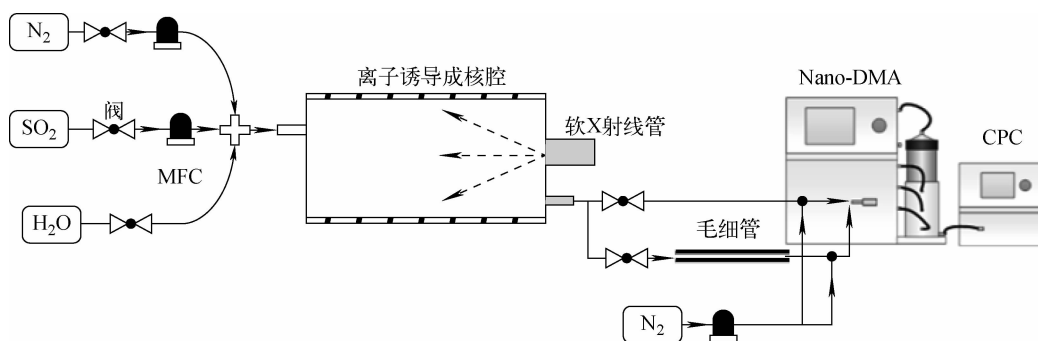


图1 毛细管内颗粒物穿透率实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of apparatus for measuring the penetration efficiency of nanoparticles in capillary

径位于 20 nm 以下的气溶胶颗粒物,因此,实验采用该方式作为颗粒物产生源^[27-29]。反应腔为自制的石英材质离子诱导成核反应腔室,易清洗,其内部为长方体,体积约为 0.12 L。反应腔室侧壁装有辐射角约 40° 的软 X 射线管(丹东志达 XH1106),并加载 -8.0 kV 电压和 -0.18 mA 电流。N₂/SO₂/H₂O 混合气体以特定流量进入反应腔室内,在软 X 射线的辐射下,N₂ 分子被电离产生很多 N₂⁺ 离子和电子,N₂⁺ 离子和水团簇离子(H₃O⁺[H₂O]_n)成核生长;自由电子吸附在 SO₂ 和 H₂O 分子上,产生 H₂O⁻ 和 SO₂⁻ 离子,这些离子生长成更大的(M⁻[H₂O]_n)离子团簇,这些大的离子团簇作为离子诱导成核的核心,长成纳米级别的带电颗粒物。此外,在软 X 射线作用下生成的 OH 自由基与 SO₂ 分子反应生成 H₂SO₄ 分子,使得 H₂SO₄ 和 H₂O 分子形成中性的纳米颗粒物,这种反应被称为二元均相成核^[29]。软 X 射线管相比于 Am-241、Kr-85 和 Po-210 等常用的辐射电离源,更安全,易控制,适合在实验中使用^[27-28]。

1.2 毛细管

如图 1 所示,在离子诱导成核腔室的后端,纳米颗粒物分成两条路径:一路先连接石英材质的毛细管,再连接颗粒物探测器;另一路直接与颗粒物探测器相连。为研究毛细管尺寸对纳米颗粒物穿透率的影响,实验选取了几种不同内径和长度的毛细管。由于需要改变毛细管内部的气体流量,为了弥补颗粒物探测器所需的特定流量,需要将另外一路流量受控的 N₂ 引入实验系统中。

1.3 颗粒物探测器

微分迁移率分析仪(nano-differential mobility analyzer, nano-DMA, Model 3085, TSI, USA)会根据颗粒物的电迁移率差异进行单色化,后侧的颗粒物凝结核颗粒计数器(condensation particle counters, CPC, Model 3775, TSI, USA)对颗粒物进行计数。联合使用 nano-DMA 和 CPC 可获得颗粒物电迁移率粒径分布,可测量的粒径范围位于 2.5~65 nm 之间。

1.4 实验步骤

实验在常压下进行,温度保持 25 °C,相对

湿度为 45%,SO₂ 浓度为 1.24 × 10¹⁶ 个/立方厘米。首先,离子诱导成核产生的纳米颗粒物在特定的流量下直接进入颗粒物探测器,当探测器采集的颗粒物谱型稳定后,记录当前颗粒物数浓度谱型。随后,切换气路,离子诱导成核产生的纳米颗粒物先通过毛细管,再进入探测器中,再次采集稳定的颗粒物谱型。毛细管内,纳米颗粒物的穿透效率(*P*)可由式(1)计算获得:

$$P = \frac{N_2}{N_1} \quad (1)$$

式中,*N*₁ 是纳米颗粒物直接进入探测器后所测得的颗粒物浓度;*N*₂ 是颗粒物穿过毛细管后所探测到的浓度。

2 颗粒物传输沉积模型

气溶胶颗粒物在圆形管道传输过程中的沉积速率主要取决于载气的流动类型,依据载气的雷诺数(*Re*),可分为层流和湍流^[30-31]。在该实验条件下,载气的流动类型是介于层流(*Re* ≤ 2 000)和湍流(*Re* > 4 000)之间的过渡流态(*Re* ≈ 2 700),由于其雷诺数更接近于层流,在考虑颗粒物沉积机制时,可将其简化为层流。

毛细管传输纳米颗粒物的过程中,需要考虑 3 种沉积扩散类型:惯性碰撞、重力沉降、布朗扩散^[26]。由于实验中所有颗粒物的粒径均小于 65 nm,可以忽略惯性碰撞。颗粒物在经过初始加速后,重力沉降的影响也可以忽略^[30]。因此,布朗扩散是本实验最主要的颗粒物扩散损失类型。

仅考虑布朗扩散,纳米颗粒物在圆柱管道内的穿透率 *P* 可由式(2)和式(3)计算^[31]:

$$P = 0.819\exp(-3.656\mu) + 0.097\exp(-22.305\mu) + 0.032\exp(-56.961\mu) + 0.015\exp(-107.62\mu) \quad (2)$$

$$\mu > 0.02$$

$$P = 1.0 - 2.563\mu^{\frac{2}{3}} + 1.2\mu + 0.176\mu^{\frac{4}{3}} \quad (3)$$

$$\mu < 0.02$$

其中, μ 是扩散沉积参数,由式(4)计算:

$$\mu = \frac{\pi DL}{Q} \quad (4)$$

式中,*L* 是圆柱形管的有效长度;*Q* 是圆柱形管内的气体流量;*D* 是布朗运动扩散系数,且由式(5)和式(6)计算:

$$D = \frac{kTC_c}{3\pi\eta d_p} \quad (5)$$

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} \left[1.142 + 0.558 \exp\left(-0.999 \frac{d_p}{2\lambda}\right) \right] \quad (6)$$

其中, k 是玻尔兹曼常数, T 是气体的绝对温度, η 是气体粘度, d_p 是颗粒物的几何直径, C_c 是坎宁安系数, λ 是气体分子的平均自由程。

此外, 由于布朗运动的影响, 颗粒物在毛细管内的均方根(RMS)偏移, 由式(7)计算:

$$s = \sqrt{D\tau} \quad (7)$$

其中, τ 是颗粒物通过圆柱形管道的时间。

3 结果与讨论

3.1 离子诱导成核颗粒物数浓度分布

不同的进样流量下, $N_2/SO_2/H_2O$ 混合气体通过离子诱导成核腔体所产生的颗粒物数浓度分布示于图 2。由于气路中存在气阻, 经过成核腔体的最大混合气体流量为 1.3 L/min, 实验获得的粒谱呈单峰模式, 峰值粒径在 6 nm 附近, 峰值数浓度可达到 1.4×10^6 个/立方厘米。当混合气体的总流量降低时, 粒谱转变为双峰型, 纳米颗粒物的总体数浓度有所下降, 峰值粒径向大粒径方向偏移。由于颗粒物浓度的峰值粒径大多小于 20 nm, 所以本实验主要研究 20 nm 以下的颗粒物穿透率。不同的气体流量会导致混合气体在成核腔内的反应时间不同, 混合气体流量越大, 气体在反应腔内的反应时间越短, 实验计算了 1.3、1.1、0.8、0.5 L/min 这 4 种流量对应的腔内反应时

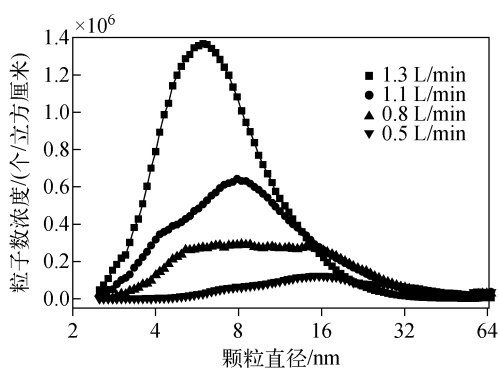


图 2 不同气体流量下纳米颗粒物的粒谱分布
Fig. 2 Number-size distribution of aerosol nanoparticles with different flow rates

间分别为 5.5、6.5、9、14 s。气溶胶颗粒物源在不同反应时间下产生的颗粒物总数浓度示于图 3。随着反应时间的增加, 纳米颗粒物的总数浓度呈下降趋势, 结合图 2 中峰值粒径向大粒径方向偏移, 可以推测, 随着腔内混合气体反应时间的增加, 新生成的颗粒物在反应腔内发生了生长过程, 颗粒物长成为较大尺寸。可能的原因是: 增加反应时间会导致颗粒物之间的碰撞凝并次数增多, 使得颗粒物的总数浓度下降, 平均粒径增大^[32-33]。

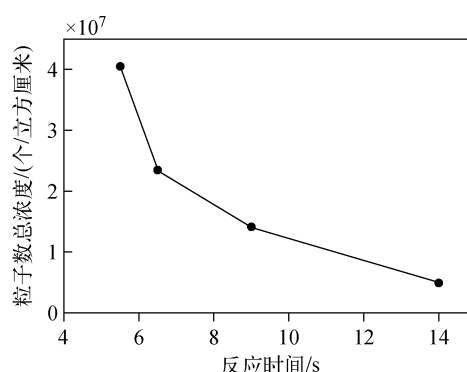
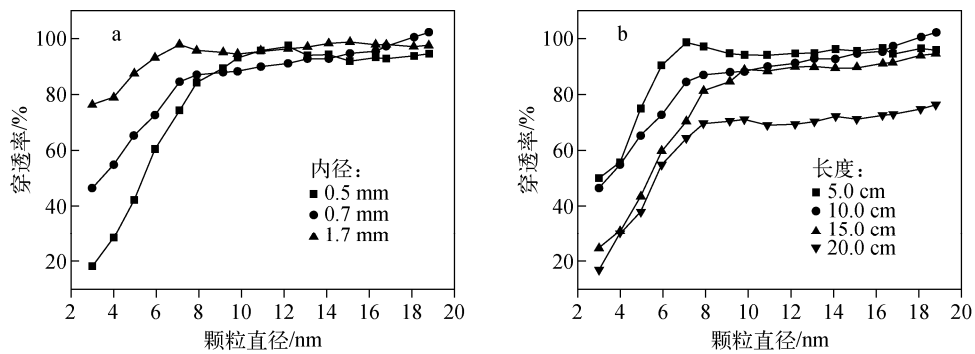


图 3 不同反应时间对纳米颗粒物总数浓度的影响
Fig. 3 Total concentration of aerosol nanoparticles with different residence times

3.2 毛细管尺寸对颗粒物穿透率的影响

不同尺寸的毛细管对纳米颗粒物穿透效率的影响示于图 4。进样流量控制在 1.3 L/min, 选用长度均为 10 cm, 内径分别为 0.5、0.7、1.7 mm 的 3 种毛细管, 考察毛细管内径对颗粒物穿透率的影响, 结果示于图 4a。从图 4a 可以看出, 随着颗粒物粒径的增大, 颗粒物穿透率呈明显上升的趋势; 当粒径小于 10 nm 时, 颗粒物穿透率随毛细管内径的增大有较大的增幅; 而当粒径接近 20 nm, 毛细管内径的变化对颗粒物穿透率几乎没有太大影响; 3 种不同内径毛细管的颗粒物穿透率都接近 100%。从上述现象可以推测, 在相同毛细管长度、相同管内气体流量的前提下, 选择较大内径的毛细管传输 10 nm 以下的气溶胶颗粒物损耗较小, 但是传输粒径大于 20 nm 的气溶胶颗粒物, 选择不同内径的毛细管传输效率没有明显的区别。



注:a. 相同长度,相同管内气体流量;b. 相同内径,相同管内气体流量

图4 毛细管内径和长度对颗粒物穿透率的影响

Fig. 4 Influence of capillary bore size and length on the particle penetration efficiency

实验选取内径均为 0.7 mm,长度分别为 5、10、15、20 cm 的 4 种毛细管,气体流量控制在 1.3 L/min,考察毛细管的长度对颗粒物穿透率的影响,结果示于图 4b。图中显示,随着毛细管长度的增加,粒径位于 3~20 nm 之间的颗粒物穿透率整体呈下降的趋势,特别是对于长度为 20 cm 的毛细管,颗粒物穿透率的下降幅度相比其他 3 种较短的毛细管尤为明显。比较图 4a 和图 4b 可见,颗粒物穿透率对毛细管长度的变化更加敏感。

通过观察图 4a 和图 4b 还可以获知,当颗粒物的粒径小于 10 nm 时,颗粒物整体的穿透率会呈现突然下降的趋势(2 节的颗粒物传

输沉积模型中,布朗运动影响下颗粒物的均方根(RMS)偏移可以用于解释这种现象)。内径为 0.7 mm,长度分别为 5、10、15、20 cm 的毛细管内,颗粒物受布朗运动的影响而产生的均方根偏移量列于表 1。由表 1 可知,随着毛细管长度的增加,颗粒物的均方根偏移量变大,这使得颗粒物与毛细管内壁碰撞的可能性增大。此外,当粒径小于 10 nm 时,可以观察到这 4 种长度的毛细管内颗粒物均方根偏移的尺度都更加接近毛细管内径,大大增加了颗粒物碰撞毛细管内壁的可能,这也可以解释小于 10 nm 颗粒物的穿透率突然下降的原因。

表 1 不同长度毛细管内颗粒物的均方根偏移量

Table 1 Root mean square displacement of particles in capillary with different lengths

颗粒物直径 Particle diameter/nm	均方根偏移量 Root mean square displacement/mm			
	5.0 cm	10.0 cm	15.0 cm	20.0 cm
3.0	2.3×10^{-2}	3.3×10^{-2}	4.1×10^{-2}	4.7×10^{-2}
5.0	1.4×10^{-2}	1.9×10^{-2}	2.4×10^{-2}	2.8×10^{-2}
10.0	7.0×10^{-3}	9.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}
15.0	4.0×10^{-3}	7.0×10^{-3}	8.0×10^{-3}	9.0×10^{-3}
20.0	3.0×10^{-3}	5.0×10^{-3}	6.0×10^{-3}	7.0×10^{-3}

3.3 毛细管内流量对颗粒物穿透率的影响

不同流量下,纳米颗粒物穿透率的理论值和实验值示于图 5。实验所用毛细管的内径为 0.7 mm,长度为 10 cm,流量分别为 1.3、1.1、0.8、0.5 L/min。可见,随着颗粒物粒径的增

大,4 种流量下颗粒物穿透率的实验值都呈现上升趋势,当粒径接近 20 nm 时,穿透率趋于 100%。在相同颗粒物粒径下,较低流量传输的颗粒物在毛细管内的穿透率明显较小,例如在流量为 0.5 L/min 条件下,10 nm 以下的颗粒

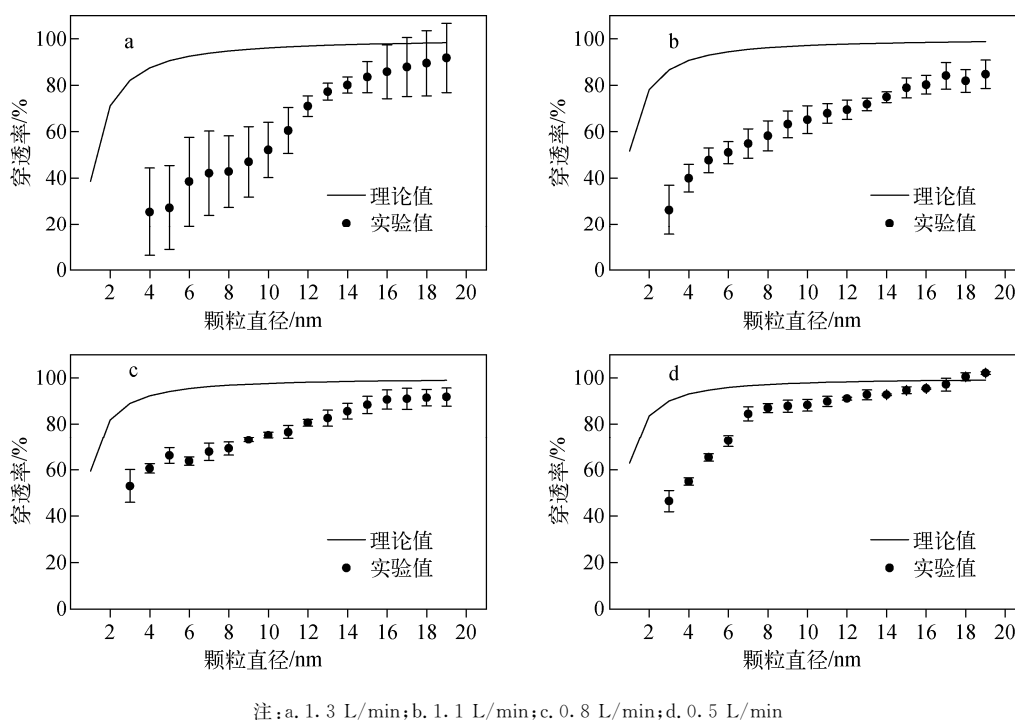


图5 不同流量下颗粒物穿透率的理论值与实验值的对比

Fig. 5 Comparison of the particle penetration efficiency in capillaries between experimental values and the calculated values under different flow rates

物穿透率都小于 50%，而在流量为 1.3 L/min 条件下，10 nm 颗粒物的穿透率已经接近 90%。

通过比较理论值和实验值发现，模型理论值整体稍大于实验值，在粒径小于 10 nm 时，这种差距非常明显，而当粒径接近 20 nm 时，理论值与实验值符合较好。造成这种现象可能的原因是：毛细管中颗粒物扩散沉积行为的复杂特性导致在小粒径段颗粒物穿透率的理论值与实验值存在较大的偏差。此外，在管内流量相对较大时，特别是 1.3 L/min 下，实验值波动较小，稳定性更好，且与理论值符合得更好。根据理论值与实验值可推测，相对较大的流量可以增加颗粒物在毛细管内的穿透率，这可能是相对较大的气体流量可以抵消气溶胶颗粒物因布朗运动扩散造成的传输损失，使得毛细管可以在相对较大的流量下高效传输气溶胶纳米细颗粒物，为气溶胶质谱仪检测化学成分提供一种进样方式。

本实验对气体流量分别为 0.5、0.8、1.1 和 1.3 L/min 这 4 种条件下毛细管内气体的速度分布进行了数值模拟，结果示于图 6。可见，毛细管内速度均呈层状分布，中间速度快，壁面速

度低，管中间到壁面的速度呈分层递减趋势。当气体流量为 1.3 L/min，管内中心处最高速度可接近 80 m/s，且高速度的层状分布范围较大；而当气体流量为 0.5 L/min，气体在管内的最高速度不到 40 m/s，且高速度的层状分布范围明显较小。由此推测，大流量传输条件下，毛细管中间区域气体速度更大，高速的层状范围也更大，大部分颗粒物的传输速度较快，更易抵消布朗运动扩散的影响，减小传输损失；此外，由于接近毛细管壁边缘区域的气体流速较小，导致绝大部分颗粒物的扩散损失发生在该区域。

3.4 毛细管用于光电离质谱仪进样接口

为验证毛细管传输纳米颗粒物的可行性，将毛细管用作激光电离气溶胶飞行时间质谱仪的进样接口，传输离子诱导成核产生的纳米颗粒物，并对纳米颗粒物化学成分的质谱信号进行检测^[34]。实验选取 $N_2/SO_2/H_2O$ 混合气体作为反应气体，进入离子诱导成核腔体后反应生成纳米颗粒物（总数浓度 $n=7 \times 10^7$ 个/立方厘米），进样毛细管内径为 0.5 mm，长度为 10 cm，进样流量维持在 1 L/min；激光电离气溶胶飞行时间质谱仪所用电离激光 (Nd-YAG, 脉宽

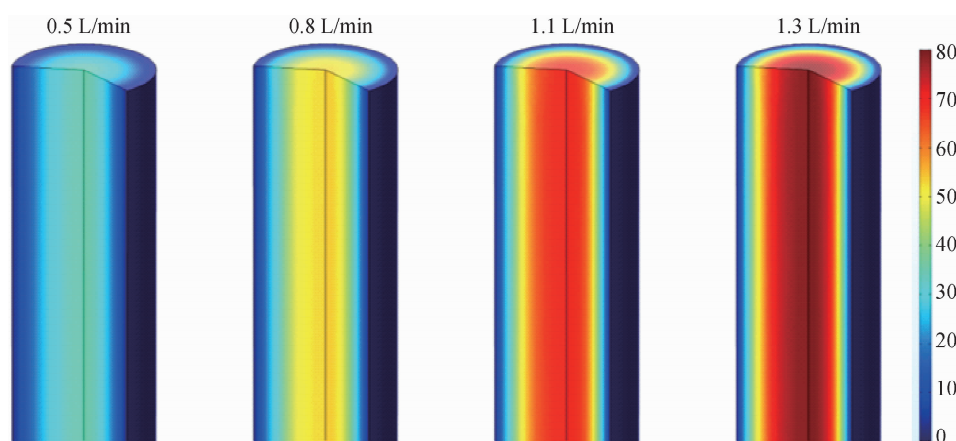


图6 毛细管内不同流量的速度分布模拟图

Fig. 6 Simulation of velocity profiles under different flow rates in a capillary

$t \sim 10$ ns)的波长为 266 nm,以固定 10 Hz 的工作频率,采用内触发模式以盲打的方式对电离区的纳米颗粒物进行探测。实验获得的单颗粒质谱结果示于图 7,共得到 m/z 1、14、16 和 32 四种离子信号峰,分别对应于 H^+ 、 N^+ 、 O^+ 、 S^+ 四种离子。由于实验采用了强聚焦模式的激光,仅观测得到了纳米颗粒物的原子成分。在下一步的工作中,为了获得母体离子的信号,可选用柱透镜对激光束进行软聚焦,以减少激光的功率密度,并提高检测效率。上述结果表明,毛细管用于质谱进样接口传输纳米颗粒物具有可行性。

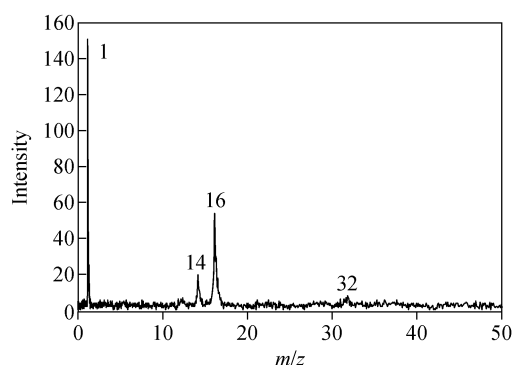


图7 离子诱导成核产生纳米颗粒物的光电离质谱图

Fig. 7 Photoionization mass spectrum of nano-particle formed with ion-induced nucleation

4 结论与展望

采用自制的 X 射线离子诱导成核装置和纳米扫描迁移率颗粒物粒径谱仪,开展了粒

径位于 3~20 nm 纳米颗粒物在毛细管中的传输损耗及透过率实验,结合气溶胶颗粒物传输沉积模型对纳米颗粒物随毛细管尺寸及进样流量的变化关系进行了分析和讨论,并以毛细管作为进样接口结合激光电离气溶胶质谱仪对部分纳米颗粒物的化学成分进行检测,主要结论如下:

1) 毛细管内纳米颗粒物的穿透率随颗粒物粒径的增大呈明显的上升趋势;对于粒径小于 10 nm 的气溶胶颗粒物,其在毛细管内的穿透率与毛细管尺寸存在较强的相关性,减小毛细管内径及增大毛细管长度都会造成该类颗粒物穿透率的下降,而这种相关性对于粒径位于 20 nm 附近的颗粒物却不明显。

2) 纳米颗粒物在毛细管内的穿透率随进样流量的增加呈上升趋势,且随着纳米颗粒物粒径的增大而增大,当粒径接近 20 nm 时,穿透率的实验测量值甚至可达 100%。

3) 实验获得了部分纳米颗粒物化学成分的光电离质谱图,表明毛细管作为气溶胶质谱仪进样接口传输纳米颗粒物具有可行性,该结论可为后期提高进样接口的传输效率提供基础。

通过比较颗粒物穿透率的理论计算值和实验测量值可知,增加毛细管内的气体流量,可以部分抵消气溶胶颗粒物因布朗运动扩散造成的传输损失。同时,通过选择具有较大内径、较短长度的毛细管,可以有效减小成核模态气溶胶颗粒物的传输损失,以实现毛细管高效传输气溶胶纳米颗粒物。

参考文献:

- [1] KULMALA M, VEHKAMAKI H, PETAJA T, et al. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 35(2): 143-176.
- [2] BZDEK B R, JOHNSTON M V. New particle formation and growth in the troposphere[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(19): 7 871-7 878.
- [3] KULMALA M. Atmospheric science. How particles nucleate and grow[J]. *Science*, 2003, 302(5 647): 1 000-1 001.
- [4] ZHANG R, SUH I, ZHAO J, et al. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids [J]. *Science*, 2004, 304(5 676): 1 487-1 490.
- [5] KIENDLER SCHARR A, WILDT J, MASO M D, et al. New particle formation in forests inhibited by isoprene emissions[J]. *Nature*, 2009, 461(7 262): 381-384.
- [6] NASH D G, BAER T, JOHNSTON M V. Aerosol mass spectrometry: an introductory review[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2006, 258(1/2/3): 2-12.
- [7] OBERDORSTER G, OBERDORSTER E, OBERDORSTER J. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2005, 113(7): 823-839.
- [8] MCMURRY P H. A review of atmospheric aerosol measurements[J]. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(12/13/14): 1 959-1 999.
- [9] 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 Science and Technology*, 2000, 33(1/2): 49-70.
- [10] SCHREINER J, VOIGT C, MAUERSBERGER K, et al. Aerodynamic lens system for producing particle beams at stratospheric pressures[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1998, 29(1): 50-56.
- [11] JOHNSTON M V. Sampling and analysis of individual particles by aerosol mass spectrometry [J]. *Journal of Mass Spectrometry*, 2000, 35(5): 585-595.
- [12] MCKEOWN P J, JOHNSTON M V, MURPHY D M. Online single-particle analysis by laser desorption mass-spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 1991, 63(18): 2 069-2 073.
- [13] CARSON P G, NEUBAUER K R, JOHNSTON M V, et al. Online chemical-analysis of aerosols by rapid single-particle mass-spectrometry[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1995, 26(4): 535-545.
- [14] GARD E, MAYER J E, MORRICAL B D, et al. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles; design and performance of a portable ATOFMS[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(20): 4 083-4 091.
- [15] 梁峰,张娜珍,李海洋,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(4):193-197.
- LIANG Feng, ZHANG Nazhen, LI Haiyang, et al. Mass spectrometer for online analysis of size and chemical composition of single atmospheric particles[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2005, 26(4): 193-197(in Chinese).
- [16] 黄正旭,高伟,周振,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):331-341.
- HUANG Zhengxu, GAO Wei, ZHOU Zhen, et al. Development of a real-time single particle aerosol time-of-flight mass spectrometer[J]. *Journal of Chinese Mass Spectrometry Society*, 2010, 31(6): 331-341(in Chinese).
- [17] FANG W Z, GONG L, SHAN X B, et al. Thermal desorption/tunable vacuum-ultraviolet time-of-flight photoionization aerosol mass spectrometry for investigating secondary organic aerosols in chamber experiments[J]. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(23): 9 024-9 032.
- [18] SHU J, GAO S, LI Y. A VUV photoionization aerosol time-of-flight mass spectrometer with a RF-powered VUV lamp for laboratory-based organic aerosol measurements[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008, 42(2): 110-113.
- [19] WANG X L, KRUIS F E, MCMURRY P H. Aerodynamic focusing of nanoparticles; I. guidelines for designing aerodynamic lenses for nanoparticles[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(7): 611-623.
- [20] 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 Science and Technology*, 1995, 22(3): 293-313.
- [21] GAO L, COOKS R G, YANG Z O. Breaking the pumping speed barrier in mass spectrometry discontinuous atmospheric pressure interface[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(11): 4 026-4 032.
- [22] LIANG G, SUGIARTO A, HARPER J D, et al. Design and characterization of a multisource handheld tandem mass spectrometer[J]. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(19): 7 198-7 205.
- [23] GAO L, LI G, NIE Z, et al. Characterization of a discontinuous atmospheric pressure interface. Multiple ion introduction pulses for improved performance[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2009, 283(1/2/3): 30-34.
- [24] MITCHELL J P, EDWARDS R T, BALL M H E. The penetration of aerosols through fine capillaries[J]. *International Journal of Radioactive Materials Transport*, 2013, 1(2): 101-116.
- [25] CLEMENT C F. Aerosol penetration through capillaries and leaks; theory[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1995, 26(3): 369-385.
- [26] TIAN M, GAO H, HAN X, et al. Experimental study on the penetration efficiency of fine aerosols in thin capillaries[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2017, 111: 26-35.
- [27] YUN K M, LEE S Y, ISKANDAR F, et al. Effect of X-ray energy and ionization time on the charging performance and nanoparticle formation of a soft X-ray photoionization charger[J]. *Advanced Powder Technology*, 2009, 20(6): 529-536.
- [28] MUNIR M M, SUHENDI A, OGI T, et al. Experimental evaluation of the pressure and temperature dependence of ion-induced nucleation[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(12): 1 487.
- [29] MUNIR M M, SUHENDI A, OGI T, et al. Ion-induced nucleation rate measurement in SO₂/H₂O/N₂ gas mixture by soft X-ray ionization at various pressures and temperatures[J]. *Advanced Powder Technology*, 2013, 24(1): 143-149.
- [30] KULKARNI P, BARON P A, WILLEKE K. *Aerosol measurement principles, techniques, and applications*, third edition[J]. Van Nostrand Reinhold, 2011, 22(4): 365-379.
- [31] WILLIAMS M M R. Particle deposition and plugging in tubes and cracks (with special reference to fission product retention)[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 1994, 28(1): 1-60.
- [32] KIM T O, ADACHI M, OKUYAMA K, et al. Experimental measurement of competitive ion-induced and binary homogeneous nucleation in SO₂/H₂O/N₂ mixtures[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1997, 26(6): 527-543.
- [33] 温作赢, 顾学军, 张为俊, 等. NO₂对SO₂/H₂O/空气体系气溶胶成核过程的影响[J]. *环境科学研究*, 2016, 29(5): 609-616.
- WEN Zuoying, GU Xuejun, ZHANG Weijun, et al. Effects of NO₂ on new particle formation in SO₂/H₂O/air mixtures[J]. *Research of Environment Sciences*, 2016, 29(5): 609-616 (in Chinese).
- [34] 夏柱红, 方黎, 张为俊, 等. 气溶胶单粒子化学成分的实时测量[J]. *分析化学*, 2004, 32(7): 973-976.
- XIA Zhuhong, FANG Li, ZHANG Weijun, et al. Real-time measurement of chemical compositions of individual aerosol particles[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2004, 32(7): 973-976 (in Chinese).