

实时在线单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪的研制

黄正旭¹, 高伟^{2,3}, 董俊国¹, 李磊¹, 粘慧青⁴, 傅忠⁴, 周振¹

(1. 上海大学环境污染与健康研究所, 上海 200072;
2. 中国科学院广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;
3. 中国科学院研究生院, 北京 100049; 4. 广州禾信分析仪器有限公司, 广东 广州 510663)

摘要: 针对大气气溶胶单颗粒粒径及成分同时检测的要求, 自行研制了一台实时在线单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪, 并对仪器各部分的原理和结构进行了描述。用实验室产生的标准气溶胶粒子对仪器进行粒径和质量数校正, 同时考察激光能量对邻苯二甲酸二辛脂 (DOP) 气溶胶颗粒的打击效率及其谱图的影响。室内气溶胶颗粒采样证明了该仪器具有较高的同位素测量精度及质量分辨率。

关键词: 气溶胶颗粒; 空气动力学透镜; 测径; 解吸/电离; 飞行时间

中图分类号: O 657.63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-2997(2010)06-0331-06

Development of a Real-Time Single Particle Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer

HUANG Zheng-xu¹, GAO Wei^{2,3}, DONG Jun-guo¹, LI Lei¹,
NIAN Hui-qing⁴, FU Zhong⁴, ZHOU Zhen¹

(1. *Institute of Environmental Pollution and Health, Shanghai University, Shanghai 200072, China;*
2. *State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;*
3. *Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*
4. *Guangzhou Hexin Analytical Instruments Co., LTD., Guangzhou 510663, China*)

Abstract: In accordance to the requirement of detecting the size and chemical compositions of individual aerosol particles simultaneously, we developed a real-time single particle aerosol time of flight mass spectrometer (SPAMS). Working principle and structures of the components in SPAMS were presented. Laboratory generated particles were used for size and mass spectra calibration. The effects of different laser energies on the DOP's hit rate and mass spectrum were investigated as well. Indoor aerosol particle detection manifests its high measurement accuracy of isotope abundance and mass resolution.

Key words: aerosol particle; aerodynamic lens; sizing; desorption/ionization; time of flight

大气气溶胶是指固体和液体悬浮在空气中形成的多相分散体系。大气颗粒物的粒径范围

从 10 nm 以下到 10 μm 以上, 跨度超过 3 个数量级, 并且化学组成复杂, 通常是各种分子(如海

收稿日期: 2010-06-17; 修回日期: 2010-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(2006AA06Z425), 广东省科技厅(2007A050100039)和广州市科技局资助

作者简介: 黄正旭(1982~), 男(汉族), 福建人, 助理研究员, 从事质谱仪器研究。E-mail: hzx126@126.com

通信作者: 周振(1969~), 男(汉族), 福建人, 研究员, 从事质谱仪器研。E-mail: zhouzhen@gig.ac.cn

盐、灰尘、重金属、沙子)以及有机分子的混合体^[1]。由于气溶胶的来源广泛,且在空气中发生的反应过程复杂多样,因此单个颗粒之间的物理、化学性质相差很大。由于大气过程反应迅速,气溶胶的物理、化学性质可能会在短时间内发生变化,有时候仅仅是几小时或者几分钟^[2]。越来越多的研究表明,气溶胶在气候、环境以及人类健康方面都有着非常重要的影响。近年来,有关大气气溶胶的研究受到人们越来越多的关注^[3-5]。

由于离线方法需要的采样时间长,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-粒转化等反应,而不能还原大气的真实状况。此外,传统的气溶胶成分分析往往是基于整体分析技术,因而不能反映颗粒之间的组成区别^[6]。所以在过去 10 多年里,西方先进国家,特别是美国十分重视单颗粒气溶胶的实时在线检测技术,国际上进行单颗粒气溶胶质谱研究的小组也已经从 90 年代的几个发展到现在的 40 多个。目前,国际上商品化的气溶胶质谱仪器主要有美国 Aerodyne 公司的产品 AMS (aerosol mass spectrometer)和 TSI 公司的产品 ATOFMS TSI3800 (aerosol time-of-flight mass spectrometer),其中 ATOFMS 是由美国加利福尼亚大学 Prather 小组研制成功并商品化^[7];该仪器针对气溶胶单颗粒进行实时在线检测,并能同时检测单颗粒气溶胶粒径大小和化学成分。

我国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。但由于检测手段及分析技术的限制,大部分研究是先采集后进行离线分析检测^[8-11]。国内只有两家研究小组研制过单颗粒气溶胶质谱仪,但性能与国外仪器存在一定的差距^[12-13]。针对目前我国研究的需要及检测仪器的的发展趋势,实验室自制了一台实时在线监测单颗粒双极飞行时间质谱仪 (real-time single particle aerosol time of flight mass spectrometer, SPAMS)。本工作将介绍该仪器的基本原理以及初步的实验结果。

1 实验部分

1.1 仪器总体描述

理想的气溶胶检测仪器/技术应该具有 3 方面的特点:1)小型、轻便、稳定。实现机载或车载,可以在大范围的经纬度和海拔下对大气进行立体检测;2)快速直接检测。大气气溶胶颗粒物的化学成分复杂,且其浓度分布及化学成分随风向/风速的改变而变化,所以需要一种快速、实时、在线的技术进行准确检测;3)能对颗粒的大小和化学成分同时测量。气溶胶颗粒的物理和化学属性对环境、气候、人体健康有着重要的影响,全面了解其属性有助于解析大气污染物的来源,并评估及控制污染物的影响。

针对以上这些特点及应用要求,设计主要围绕仪器的体积、重量、功耗、运载、检测速度、检测效率、颗粒物理及化学属性分析及高速数据采集技术等方面进行。目前研制阶段的 ATOF 仪器结构设计紧凑,并优化了真空系统,使整台仪器的体积减小为 90 cm×60 cm×140 cm,重量约为 150 kg,功耗 1.5 kW;体积小、重量轻及功耗低等特点使仪器更轻便,易于整体移动及进行户外检测。仪器采用差动真空系统,在各差动真空级分别实现对气溶胶颗粒的进样、粒径测量、电离及质量分析,最后进行数据采集。

1.2 结构描述

本文报道的 SPAMS 对真空系统进行优化,减小了各真空室体积,简化了真空结构,减少了分子泵的数量,从而降低了仪器的体积、重量及成本。如图 1 所示,在进样系统腔使用一个 250 L·s⁻¹的分子泵(V301, Varian),测径系统使用 70 L·s⁻¹的分子泵(V81M, Varian),分析器腔使用一带有侧抽口 250 L·s⁻¹的分子泵(V301SF, Varian),其侧面低抽速口(11 L·s⁻¹)同时作为前两级分子泵的前级泵使用,自身前级则用一个 6 L·s⁻¹的机械泵(DS402, Varian Vacuum)。在真空测量方面,空气动力学透镜前端压测量用一薄膜真空计(CTR100, Leybold),各级真空室配有冷阴极高真空计(MINI-IMG, Varian),各分子泵前级配有皮拉尼低真空计(CT100, Varian)。最终得到的各级真空工作气压:空气动力学透镜前端压 266 Pa,空气动力学透镜末端压 7×10⁻¹ Pa,测径级压强 6×10⁻² Pa,质量分析器压强 2×10⁻⁵ Pa。

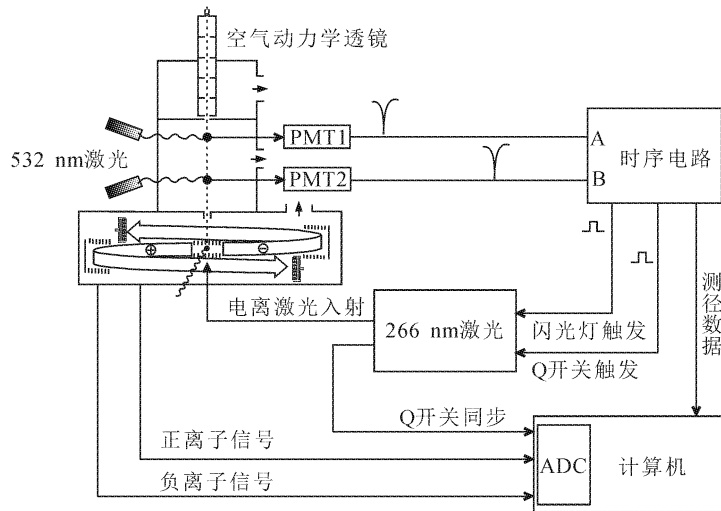


图 1 SPAMS 原理及结构示意图

Fig. 1 The principle and structure of SPAMS

为实现宽粒径范围颗粒的有效传输, SPAMS 使用了国际上最流行的空气动力学透镜(aerodynamic lens)进样系统,该系统最初由 Liu 等^[14-15]发明,2004 年美国加州大学的 Su 等^[16]将其结构具体化。空气动力学透镜的应用大幅度地提高了细及超细颗粒的进样及传输效率。颗粒在经过空气动力学透镜的过程中,由一系列相距一定、直径逐渐缩小的圆孔逐步加速,并压缩至中轴线上,最后通过分离锥膨胀加速到测径区;颗粒加速所获得的速度是由其空气动力学直径决定的,是实现对其测径的依据。SPAMS 的空气动力学透镜固定在一水平二维可调的底座上,可实现整体平移(水平 XY 方向, ± 0.3 mm);在此平移的基础上,通过透镜顶部对底座支点的相对移动来实现角度微调。调节系统配有锁紧及测量装置,方便仪器的维护及条件重现。

在测径区,颗粒会散射 2 个相距 6 cm 的 532 nm 固体连续激光器(MLL-532 nm-III-50 mW,长春新产业光电技术有限公司产品),激光出射的能量为 50 mW,经过光学透镜及一系列光栅后,聚焦后的能量密度约为 $500 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-2}$ 。由此产生的散射光被椭球面镜反射聚焦到光电倍增管(PMT)(H5783, HAMAMATSU, JAN)上得以检测,通过时序电路测量 2 个 PMT 信号的时间间隔可以计算颗粒的飞行速度,进而换算出颗粒的空气动力学直径。与此同时,被精确测得的颗粒飞行速度还将用于决定此时序电路何时触发,及出射位于第二束测径激光

下游 12 cm 处的电离激光,使其在颗粒到达离子源中心位置同步触发电离激光。

颗粒到达离子源中心位置时,一个 266 nm Nd:YAG 紫外脉冲激光(model ULTRA, Quantel)同步出射激光脉冲将颗粒解吸电离。出射的脉冲激光通过三维调节装置后,被光学透镜(焦距 175 mm)聚焦到电离区中心,激光单脉冲能量约为 2 mJ/pulse ,脉宽 6.8 ns,聚焦后直径约为 0.3 mm,其能量密度约为 $4 \times 10^8 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。产生的正负离子经双极质量分析器分开,并由检测器检测。

1.3 双极飞行时间质谱仪

SPAMS 采用双极性,有网反射 Z 字型结构的飞行时间质量分析器。分析器总体积为 $56.8 \text{ cm} \times 32.8 \text{ cm} \times 11.8 \text{ cm}$,由 2 个相同的单极反射式飞行时间质谱组合而成,2 个质谱公用 1 个离子源及离子引出区,每个质谱还包含 1 个加速区、无场飞行区、反射区及检测区。引出区由 2 片栅网组成,电离产生的正负离子被 $\pm 1 \text{ kV}$ 的引出极引出后,继而被 $\pm 4 \text{ kV}$ 左右的加速电压加速,并飞向反射区,经由带 4.5° 偏角的反射区反射后飞向检测区。每 1 个检测器由 2 片 36 mm 直径的微通道板叠加而成。SIMION 软件模拟单极质谱的离子飞行轨迹示于图 2,其中引出区间距 1 cm,加速区的距离 10 cm,无场飞行区由长短不同的 2 段组成。整个飞行过程的有效长度约为 90 cm, m/z 100 离子飞行时间约为 $10 \mu\text{s}$ 。

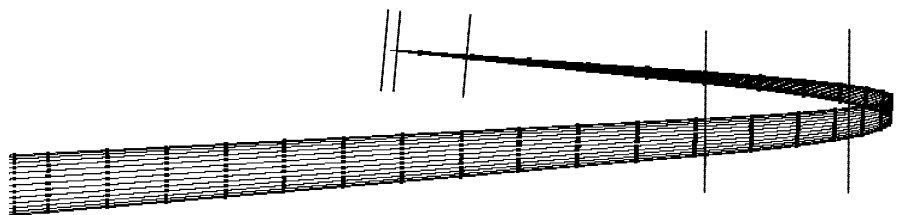


图 2 SIMION 模拟离子飞行轨迹图

Fig. 2 SIMION simulation of ion trajectories

1.4 数据采集处理与分析

数据采集卡使用 Acquics 公司的 DP240 双通道 8 位外触发采集卡,采集频率为 1 GHz,每个通道的采集长度最大为 64 μs 。若双通道采集长度均以 50 μs 计,采集频率为 1 GHz,外触发脉冲频率最大为 20 Hz 时(受限于电离激光工作频率),则每秒 20 对谱图,数据容量为 $2 \times 50 \text{ KB} \times 20 = 2 \text{ MB}$;1 个小时的数据量可达 7.2 GB。在现场检测可知,每秒 20 个正负离子谱将形成一个庞大的数据系统,需要经过严格设计的软件对其进行记录、存贮,并迅速对各类颗粒进行分类管理。

数据采集软件还包括对数据采集的控制、显示数据采集状态、实时显示保存每对谱图数据等功能,为了实现最大速率的实时采集数据,使用 C++ 语言编制。在每个通道采集长度 50 μs 的条件下,要实现实时数据间隔 30 ms 显示,并统计处理 1 次,外触发频率最大只能为 33 Hz,这需要双核 CPU 以上的计算机支持。

由于实验产生的数据量非常大,难以用肉眼对大量颗粒进行分类统计。YAADA 是一个运行在 matlab 平台上,专门用来分析单颗粒质谱数据的软件包。SPAMS 采集的数据可使用 YAADA v2.1 版本进行分析。将每个颗粒正负谱图的峰列表导入到 YAADA 中,便可以使用强大的 ART-2a 工具进行分析。ART-2a 是一种人工智能算法,能够在大量的数据信息里面更简便、更快捷的分析出详细的归类和信息。

1.5 气溶胶样品的产生

仪器的校正分为粒径校正和质量数校正。粒径校正使用标准的聚苯乙烯(PSL)小球,依次往 100 mL 纯净水中滴加一滴 PSL 小球,利用气溶胶发生器(Model 9302, TSI, USA)产生粒径分别为 300、500、720、1 000、2 000 nm 的单分散气溶胶粒子,气溶胶喷雾需分别经 Nafion 干燥器(Model MD-070, PERMAPURE, USA)和自

制的硅胶扩散干燥器降低其相对湿度,然后以约 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速引入 SPAMS,对仪器进行粒径校正。质量数校正使用含有已知金属离子的标准溶液,用气溶胶发生器产生多分散的含各种金属离子的气溶胶粒子,激光电离产生的谱图与标准谱图对比即可对仪器进行质量谱图校正。

为了检验仪器的性能,我们使用 DOP 悬浊液产生的气溶胶进行仪器的性能表征。DOP 悬浊液喷雾器形成的气溶胶粒子经 Nafion 干燥器、硅胶干燥器后,以 $80 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流速引入 SPAMS。典型的气溶胶产生及进样装置示于图 3。此外,由于使用气溶胶发生器产生的粒子表面带有较多的电荷,因此在进入 SPAMS 前需要经过气溶胶静电中和器将颗粒的带电特性中和到波尔兹曼平衡分布。

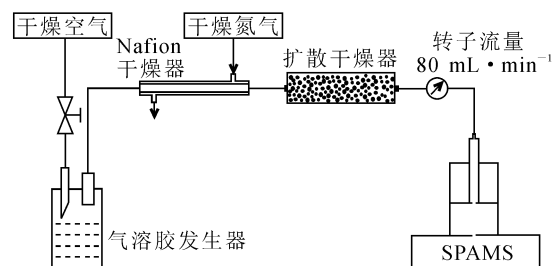


图 3 气溶胶产生及进样装置示意图

Fig. 3 Schematic of aerosol generation and sampling

2 结果与讨论

2.1 粒径校正

空气动力学透镜前端压力为 266 Pa 时,5 种不同粒径的 PSL 小球与其在 2 束测径激光之间的速度曲线示于图 4,利用一次指数函数 $y = a \times \exp(x/t) + b$ 进行曲线拟合,得到 $R^2 = 0.999 53$ 。试验中应注意保持前端压力的稳定,微小的压力变化将导致粒径校正曲线的偏移^[17]。

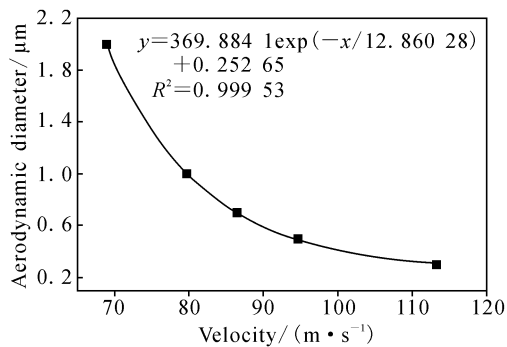


图 4 PSL 小球标样粒径与两束测径激光之间的速度关系曲线

Fig. 4 Relation curve between transit velocities and diameters of standard PSL particles

2.2 单颗粒质谱

用不同能量的激光束对 DOP 颗粒进行电离,发现激光的能量越大,颗粒的打击效率越高,激光能量为 0.25、0.45、0.6、0.8、0.9 mJ 时,打击效率分别为 17%、46%、53%、61% 和 68%。本仪器激光聚焦点处的能量成高斯分布,即中间能量最大,两头能量很小。颗粒束存在一定的角度分散,因此当能量较低时,处于聚焦点边缘的颗粒虽然受到激光照射,但是由于能量很低不能将其电离,因此不能得到检测。当激光束能量较大时,处于聚焦点边缘的颗粒也能获得电离,因此提高了打击效率。然而,提高激光的能量可以提高打击效率,也更容易将油酸颗粒电离成更多的碎片离子。在 0.25 mJ 和 0.9 mJ 电离能量下,

DOP 颗粒的平均谱图示于图 5。可以看出,激光能量为 0.25 mJ 时,正离子谱图中质量数为 149 ($C_6H_4(CO)_2OH^+$) 的离子峰以及负谱图中质量数为 148 和 167 的特征离子峰很明显。而激光能量上升到 0.9 mJ 时,将会产生大量的碎片分子。可见在使用激光电离有机物时,应选择合适的激光能量,能量越高产生的碎片离子越多,谱图的解析就越困难;能量越低打击效率就会降低,造成激光颗粒数浪费。

一颗在室内检测到粒径 800 nm 的含金属气溶胶颗粒谱图示于图 6,可以看出正谱图中含有 Na^+ 、 K^+ 、 Cu^+ 、 Zn^+ 、 Pb^+ 金属离子。 K^+ 为正谱图中最常见的离子,超过 90% 的颗粒含有 K^+ 。由于激光对碱金属的电离效率及灵敏度很高,因而实际检测到 Na^+ 、 K^+ 离子的信号强度有时会很强。在实验室中用示波器查看 K^+ 信号,最大值超过 60 V,如此巨大的信号使得谱峰严重开裂,且容易导致数据采集卡的损坏。谱图中 m/z 63~68 为 Cu^+ 和 Zn^+ , $^{63,65}Cu^+$ 和 $^{64,66,67,68}Zn^+$ 经常在同一个颗粒中被检测到。 m/z 99~105 为 Zn 的氯化物^{99,101,103,105} $ZnCl^+$ 。该颗粒正谱图中还含有 Pb 的 3 种同位素 ^{206}Pb 、 ^{207}Pb 、 ^{208}Pb ,其同位素丰度比值与理论值一致,从 Pb 的谱图中可以计算出仪器的分辨率达 500。负谱图中主要含有 O^- 、 OH^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 离子以及少量的 Cl^- 离子, HSO_4^- 离子为负谱图中最常见的离子,但是在该谱图中没有出现。

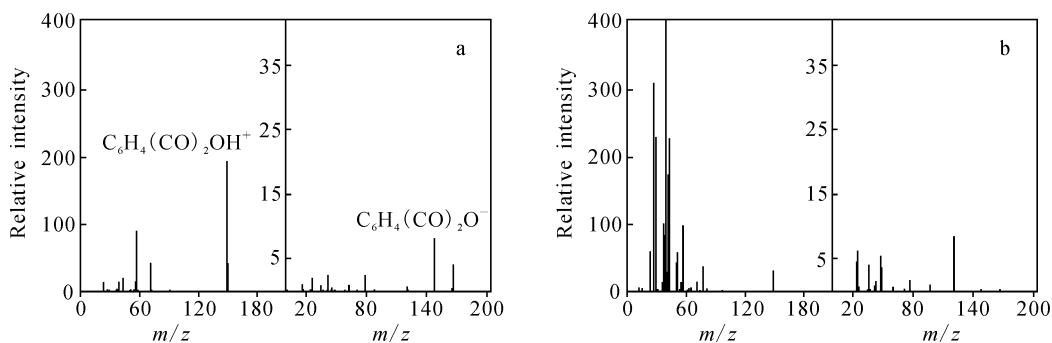


图 5 0.25 mJ(a)和 0.9 mJ(b)激光能量下获得的全部颗粒谱图的平均谱图

Fig. 5 Average mass spectra of all the particles detected in 0.25 mJ(a)和 0.9 mJ(b)

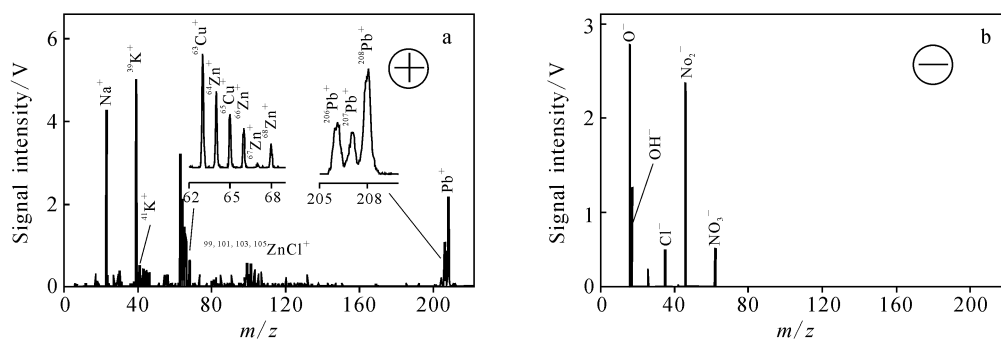


图 6 室内空气采集的单颗粒谱图

Fig. 6 Mass spectrum of indoor single aerosol particle

3 结论

单颗粒气溶胶飞行时间质谱是当前国际上极为流行的大气气溶胶粒子粒径及化学成分实时测量技术。实验室自主研制了一台气溶胶粒子粒径与化学成分实时、在线检测仪器,并对仪器进行了粒径校正和质量数校正。实验发现,在不同的激光能量下对邻苯二甲酸二辛酯的打击效率相差很大。此外,激光能量越大,越容易将 DOP 分子打碎,从而导致谱图解析困难。通过实际空气颗粒检测,证明了 SPAMS 能够较准确地反映元素同位素丰度比,仪器分辨率可达 500。

致谢:感谢美国加利福尼亚大学苏永选博士在此项目实施过程中给予指导和帮助。

参考文献:

- [1] MURPHY D M. The design of particle laser mass spectrometers[J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2006,26: 150-165.
- [2] WILLIAMS J, DE REUS M, KREJCIR, et al. Application of the variability-size relationship to atmospheric aerosol studies; estimating aerosol lifetimes and ages[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2002,2: 133-145.
- [3] SULLIVAN R C, PRATHER K A. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation[J]. *Analytical Chemistry*, 2005,77(12): 3 861-3 885.
- [4] POPE C A, EZZATI M, DOCKERY D W. Fine-particulate air pollution and life expectancy in the united states[J]. *New England Journal of Medicine*, 2009,360(4): 376-386.
- [5] BÄUMER D, VOGEL B, VERSICK S, et al. Re-

lationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over South-West Germany[J]. *Atmospheric Environment*, 2008,42(5): 989-998.

- [6] REID E A, REID J S, MEIER M M, et al. Characterization of african dust transported to puerto rico by individual particle and size segregated bulk analysis[J]. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2003.
- [7] 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.
- [8] CHE H Z, ZHANG X Y, ALFRARO S, et al. Aerosol optical properties and its radiative forcing over Yulin, China in 2001 and 2002[J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2009,26(3): 564-576.
- [9] CHEN L X, ZHANG B, ZHU W Q, et al. Variation of atmospheric aerosol optical depth and its relationship with climate change in China east of 100A degrees E over the last 50 years[J]. *Theoretical and Applied Climatology*, 2009,96(1/2): 191-199.
- [10] CHENG T T, LU D, CHEN H B, et al. Size distribution and element composition of dust aerosol in Chinese Otindag Sandland[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005,50(8): 788-792.
- [11] CHENG Y F, EICHLER H, WIEDENSOHLER A, et al. Mixing state of elemental carbon and non-light-absorbing aerosol components derived from in situ particle optical properties at Xinken in Pearl River Delta of China[J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2006.

(下转第 341 页)