

单颗粒气溶胶质谱仪串联热稀释器在线测量 单个气溶胶颗粒的挥发性

戴守辉^{1,2} 毕新慧^{*1} 黄欢^{1,2} 张国华¹ 何俊杰^{1,3} 吴耕晨^{1,3}
盛国英¹ 傅家谟¹ 周振³

¹(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, 广州 510640)

²(中国科学院大学, 北京 100049)

³(暨南大学大气环境安全与污染控制研究所, 广州 510632)

摘要 颗粒挥发性可以影响颗粒在大气中的寿命,对大气颗粒物中二次气溶胶的形成机制研究有一定的参考价值。以往研究测量颗粒挥发性采用的是热熔蚀器,其活性炭吸附器一旦老化后,在较高温度下可能会释放出活性炭,造成测量失真。本研究针对热熔蚀器的上述缺点,以稀释器替代活性炭吸附器部分,与单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)连接,建立了一种在线分析单个气溶胶颗粒挥发性的测量方法。气溶胶颗粒分别通过两个通道进入 SPAMS 分析颗粒信息。通道 1,气溶胶颗粒由管路进入加热器,被加热至不同的温度,颗粒挥发产生的气体和挥发后的颗粒内核进入稀释器部分,利用干净干燥冷的稀释气对加热挥发后的气体和颗粒进行稀释,使颗粒温度降低并短时间内不与气体发生冷凝,最后进入 SPAMS 进行检测。通道 2 为单独硅胶管,其长度与通道 1 相同,气溶胶颗粒通过通道 2 直接进入 SPAMS 检测。通过对比通道 1 和通道 2 获得的颗粒信息(粒径、数目和质谱信息等),得到气溶胶颗粒在不同温度下的挥发性。实验室用标准物质进行评估测试,结果表明,采用稀释器可以避免活性炭吸附器使用时间变长而失效,防止挥发性物质冷凝回到颗粒中。应用本方法初步测定了广州市春季气溶胶的挥发性,表明春季气溶胶多为高度挥发性和中度挥发性物质。

关键词 气溶胶; 单颗粒; 挥发性; 稀释器; 单颗粒气溶胶质谱仪

1 引言

大气气溶胶颗粒对空气质量、区域和全球气候变化,以及人类健康都有重要影响^[1-3]。挥发性是气溶胶颗粒的一个重要特性,它主要由颗粒内部物质的化学性质决定。当气溶胶被加热或被干净的空气稀释时会挥发,比如柴油动力车排放的有机化合物在低温或高浓度的情况下会优先以凝聚相存在于颗粒中,但是当排放物被稀释或加热时,这些物质则会从颗粒相中挥发出来^[4]。颗粒挥发性会通过二次反应和干湿沉降的去除而直接影响其化学组分在大气中的寿命^[5];Pratt 等通过表征加热前后老化颗粒的化学特征,发现很多 230 °C 加热后的颗粒和新鲜汽车尾气、生物质燃烧、海盐以及粉尘颗粒有相似的化学特征,表明颗粒挥发性的研究可以将高度老化的颗粒追溯至它们的初始来源^[6],为颗粒物源解析提供参考。

颗粒挥发性可以在一定程度上反映颗粒的老化过程,对大气颗粒物中二次气溶胶的形成机制研究有一定的参考价值^[7]。最早气溶胶挥发性的测量和分析,被称作热分馏^[8],主要是利用颗粒中不同物质在一定温度下会快速挥发,而该特征温度与这些物质的蒸气压、沸点和蒸发焓等有密切相关^[9,10]。挥发性的测量目前普遍采用金属加热管与活性炭吸附器串联使用,合称热熔蚀器(Thermodenuder, TD)^[11],如图 1 所示,其原理是:气溶胶颗粒首先进入加热管,在不同的设定温度下,易挥发的物质从颗粒相中逃逸出来,之后进入活性炭吸附器。活性炭吸附器的作用是吸附挥发出来的气相物质,防止这部分物质在冷凝后重新和颗粒相结合。热熔蚀器通常与一些化学分析类仪器,如气溶胶质谱仪(AMS)、扫描电迁移颗粒分析仪(SMPS)、气溶胶飞行时间质谱仪(ATOFMS)等联用,可在线分析挥发性组分的化学组成及挥发后颗粒的粒径等信息^[7,12,13]。活性炭吸附器的另外一个作用就是使加热后的颗粒冷

却,以便仪器检测。

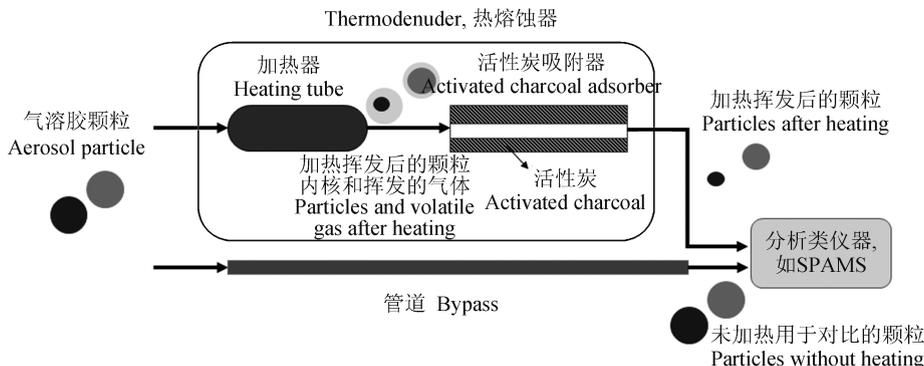


图 1 热熔蚀器测量颗粒挥发性的原理图

Fig. 1 Schematic of volatility measurement by thermodenuder

使用热熔蚀器的缺点是一旦活性炭吸附器的吸附能力失效后,挥发物就会重新回到颗粒物中或形成新的可冷凝态^[9,14],影响颗粒挥发性的测量。此外,活性炭吸附器可能会由于气体温度过高造成活性炭的释放,造成测量失真。本研究针对目前热熔蚀器的这些缺点,采用稀释器替代活性炭吸附器部分,与国产单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)连接,建立一种在线分析气溶胶颗粒挥发性的测量方法,并对该方法进行了实验室评估和实际大气的应用。本研究可为二次气溶胶的研究提供一定的参考价值。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

H300 带温度控制器的加热管(德国 Hillesheim 公司);Diluter L7 稀释器(芬兰 Dekati 公司);TYW-1 空气压缩机(苏州同一机电公司);IDG5-02 高分子膜式空气干燥器、AR20-02E 带刻度表的减压阀(日本 SMC 公司);Balston 颗粒过滤器(美国 Parker 公司);SPAMS-0515 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪(广州禾信分析仪器有限公司);9302 气溶胶发生器(美国 TSI 公司)。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Cl , NH_4NO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 CsCl (分析纯,广州化工试剂公司);去离子水(18.2 M Ω cm)经 Milli-Q 超纯水处理系统(美国 Millipore 公司)处理。

2.2 仪器连接及原理

采用稀释器替代图 1 中热熔蚀器的活性炭吸附器部分,具体的仪器(热稀释器, Thermodiluter)连接见图 2(稀释器部分引自 http://dekati.com/cms/dekati_diluter/operating_principle,当稀释器压力达到 0.2 MPa 时,稀释比例为 1:8)。气溶胶颗粒通过通道 1(热稀释器)的加热管(驻留时间为 1.8 s,流速 5.6 L/min),设置不同加热温度,加热后挥发产生挥发性气体和挥发后的颗粒,进入稀释器部分,经过洁净干燥冷的空气对加热挥发后的气体和颗粒进行稀释,使颗粒温度降低并短时间内不与气体发生冷凝(此处干净干燥冷的空气由室内空气经过空气压缩机、干燥器、颗粒过滤器而产生,使用前需经 SPAMS 检测为无颗粒方可使用),最后进入 SPAMS 进行单个颗粒粒径和化学质谱信息的检测。SPAMS 的具体原理可参照文献[15],简言之,颗粒物随着气流经临界小孔进入仪器内部真空,随后被空气动力学透镜聚焦形成准直颗粒束,经过两束连续的激光获得与粒径大小相关的信息,到达离子源中心处被脉冲激光电离,产生的正负离子经双极飞行时间质谱仪获得质谱信息。通过对比气溶胶颗粒经通道 2 与通道 1(两个通道的管路长度相同)的粒径、颗粒数及质谱信息,可以获得气溶胶颗粒在不同温度下的挥发性。

2.3 实验室验证

热稀释器装置的有效性使用传输效率和热分离效率来验证^[11,14]。使用气溶胶发生器对配制的标准溶液产生多分散气溶胶测试颗粒。颗粒分别经过通道 1 和通道 2,然后进入 SPAMS 分析颗粒的粒径和数目。由于通道 1 连接有稀释器,因此通道 1 获得的实际颗粒数为 SPAMS 分析得到的颗粒数目乘以稀释比(8 倍)。通过对比通道 1(加热器不加热)和通道 2 获得颗粒信息进行对比来评估热稀释器的传

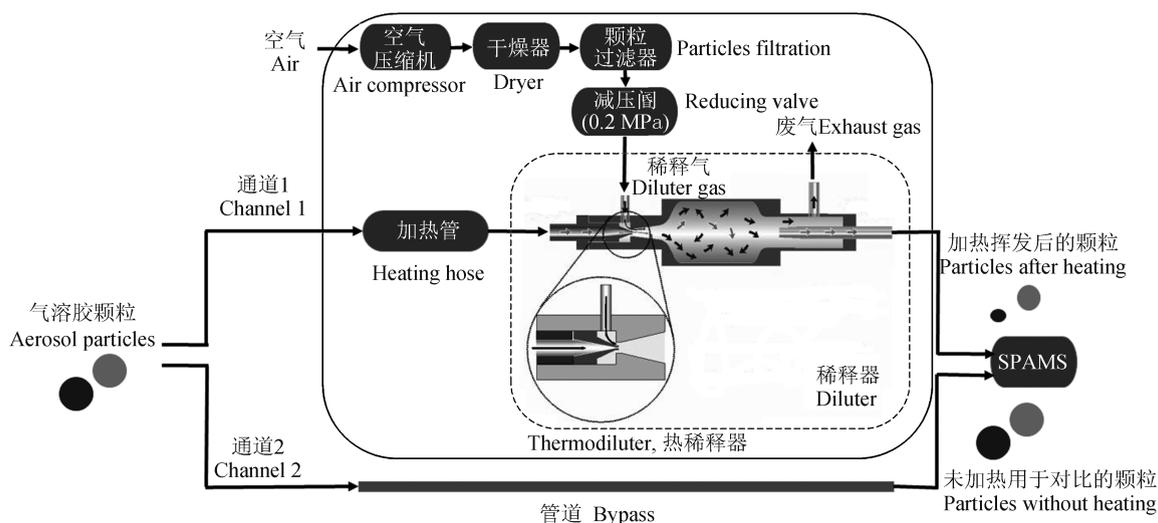


图2 热稀释器测量颗粒挥发性的装置图

Fig. 2 Set up of volatility measurement thermodiluter

输效率。对比通道1(加热器设置不同温度)和通道2获得的颗粒信息,并与使用热熔蚀器的文献进行比较,以此评估热稀释器的热分离效率。

2.4 实际大气应用

设置一个温度程序8段,运行一个完整程序共160 min(表1),手动切换通道连接室外空气进入Thermodiluter-SPAMS分析,采样时间为2013年2月28日至2013年3月8日,采样地点为中国科学院广州地球化学研究所有机楼楼顶。SPAMS分析获得了环境温度75,150和300℃下各1786411,234746,125099和29482个同时具有粒径和化学组成信息的颗粒,并初步研究广州春季大气颗粒物的挥发性特征。

表1 Thermodiluter-SPAMS系统的一个温度循环

Table 1 One temperature cycle of thermodiluter-single particle aerosol mass spectrometry (SPAMS)

序号 No.	通道 Channel	温度 Temperature (℃)	时间 Time (min)
1	2	环境温度 Ambient	10
2	1	75	40
3	2	Ambient	10
4	1	150	20
5	2	Ambient	10
6	1	300	40
7	2	Ambient	10
8	1	150	20

3 结果与讨论

3.1 颗粒传输效率

颗粒传输效率是该设备性能的一个重要参数,理想的传输效率为100%^[14]。通道1(加热器不加热)和通道2获得的测径和被打击颗粒($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)的实际数目和粒径分布见图3,颗粒数目的传输效率高达98%,其粒径分布差别微小。打击的颗粒和打击率在通道1和通道2之间也没有显著差异。对NaCl, KCl, NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和CsCl进行了相同的测试,采集时间30 min,每次测试重复3次,并获得了相似的结果,热稀释器的颗粒传输效率全部高于95%。结果表明,颗粒在相同长度的热稀释器装置的传输过程中并无损失。

3.2 热分离效率

热稀释器的稀释器部分有两个重要的功能:(1)降低加热后颗粒物的温度以利于检测;(2)防止颗粒挥发后的气体重新冷凝进入颗粒中。温度检测发现,加热的颗粒(50~300℃)经过稀释器引入的冷的干燥干净空气稀释后,温度为10~25℃,比较利于仪器的检测。使用几种标准物质的颗粒难挥发性(Particle fraction remaining)来表征热稀释器不同温度下的热分离性能。颗粒难挥发性是通过计算标准物质颗粒在通道1(加热器设置不同温度)测得的颗粒数与在通道2测得的颗粒数的比值而得到的,实验结果见图4。图4表明, NH_4NO_3 和 NH_4Cl 有极高的挥发性, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 具有半挥发性,而CsCl则很难挥发,这和以前的研究是相似的^[11],所得的挥发曲线与Huffman等通过热熔蚀器获得的挥发曲线相

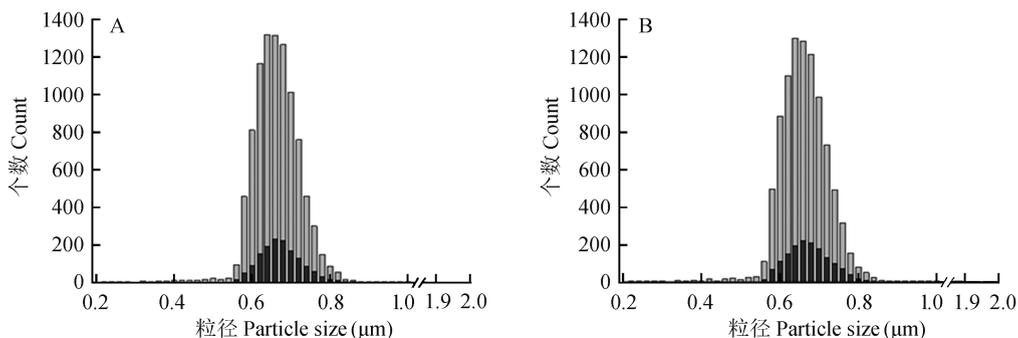


图 3 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 颗粒在通道 1 (A) 和通道 2 (B) 的粒径分布图

Fig. 3 Size distribution of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ particles via channel 1 (A) and channel 2 (B)

■ 测径颗粒 (Sized partides); ■ 电离颗粒 (Hitted particales)。

似^[11]。这表明本研究使用的热稀释器与热熔蚀器的热分离效率相同,不会使颗粒挥发后的气体重新发生冷凝而形成新的颗粒。

3.3 实际应用

采用热稀释器对广州 2013 年春季气溶胶颗粒的挥发性进行了初步研究。图 5 是广州春季 10 天平均颗粒挥发性。颗粒挥发系数在室温到 75 °C 并没有大的变化,而在 75 ~ 150 °C 和 150 ~ 300 °C 则有急剧的变化,挥发的颗粒数分别约占总颗粒数的 50% 和 40%,在 300 °C 下则颗粒数仅为 12%。测量颗粒挥发性时,一般认为在 ≤ 150 °C 下易挥发的被认为是高度挥发颗粒,150 ~ 300 °C 下易挥发的被认为是中度挥发颗粒, ≥ 300 °C 才能挥发的则被认为是难挥发颗粒^[16]。这就表明广州春季气溶胶颗粒主要为高度挥发和中度挥发颗粒,少量为难挥发颗粒。

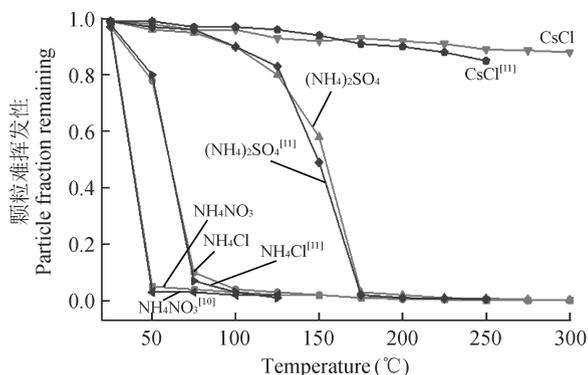


图 4 本研究与文献 [11] 中几种标准物质在热稀释器中随温度的挥发曲线图

Fig. 4 Volatilization curve as a function of temperature for standard species in this study and literature [11]

粒径分布图 (图 6) 显示,气溶胶在温度不断增加的情况下颗粒粒径先变小后变大,最后在 300 °C 下呈双峰分布。部分难挥发性颗粒在高温条件下粒径变化不大,从而导致其在相应粒径段下占总颗粒数的比例增加。Pratt 等^[6]发现,在 54 ~ 230 °C 下海盐和粉尘颗粒比例在大粒径范围 (0.75 ~ 0.8 μm) 比例逐渐增加,在 230 °C 比例高达 62%。研究表明, ≤ 150 °C 下挥发的物质为氯化铵、硫酸铵、乙酸和甲酸,150 ~ 300 °C 下挥发的物质为硫酸氢铵、有机碳, ≥ 300 °C 下挥发的物质为碳黑、碳酸钙、海盐颗粒和聚合有机化合物^[16],图 7 为气溶胶颗粒在不同温度下的质谱图。可以看出, m/z 97 (HSO_4^-) 在 150 °C 下的相对比例比在环境温度下的高,而在 300 °C 其比例骤降,表明 HSO_4^- 在 150 °C 下不易挥发,而在 300 °C 下易挥发,主要的化合物可能为中度挥发性化合物 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和有机硫酸酯类物质。 m/z 62 (NO_3^-) 与 m/z 46 (NO_2^-) 的比例随温度不断降低,在 300 °C 比例接近 0,表明以 NO_3^- 和 NO_2^- 形式存在的化合物主要为高度挥发性化合物。金属离子 m/z 56 (Fe^+) 和 m/z 208 (Pb^+) 的相对丰度也是随温度的升高而不断降低,说明这些金属离子物质具有一定的挥发性。此外, m/z 26 (CN^-) 的比例随温度不断增加。可能是由于其它组分的挥发,而 CN^- 难挥发,导致 CN^- 相对含量增加。 m/z 48 (C_4^-)、 m/z 42 (CNO^-) 及 m/z 24 (C_2^-) 相对比例随着温度的升高有小量的增加, Na^+ 和 K^+ 含量变化也不大。这些物质相对硫酸盐、硝酸盐及金属离子物质而言,性质较为稳定,可能更多的来自一次排放源。Pratt 等^[5]的实验表明,高温条件下,加热后的颗粒信息比较接近颗粒的最初来源。本研究中 300 °C 与室温条件下颗粒质谱信息对比 (图 7) 表明,广州气溶胶的最初来源含有较少的硫酸盐、硝酸盐及金属离子,实际大气中的这些物质可能更多的是来自于二次生成,且生成的这些物质多为中度和高度

挥发性化合物,如氯化铵、硫酸铵、乙酸、甲酸、硫酸氢铵和有机碳^[16]。

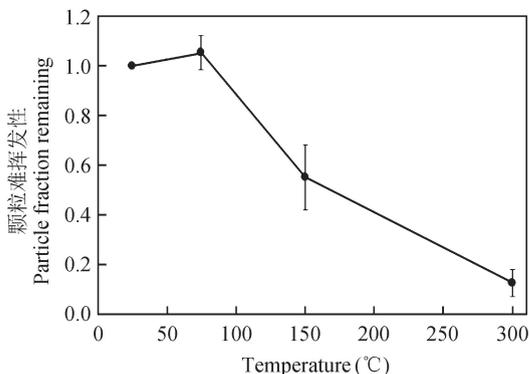


图5 广州春季气溶胶颗粒的平均挥发性

Fig. 5 Average volatility of aerosol particles at Guangzhou in spring

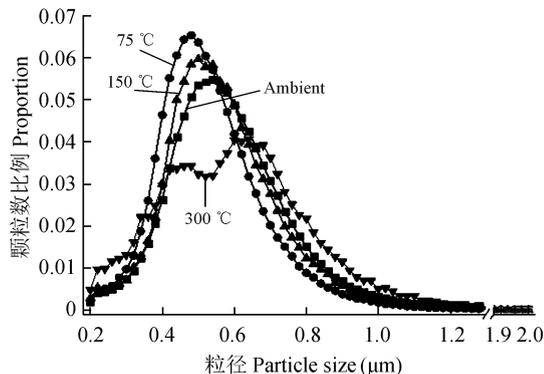


图6 广州春季气溶胶颗粒在不同温度下的粒径分布

Fig. 6 Size distribution of aerosol particles at Guangzhou in spring at different temperature

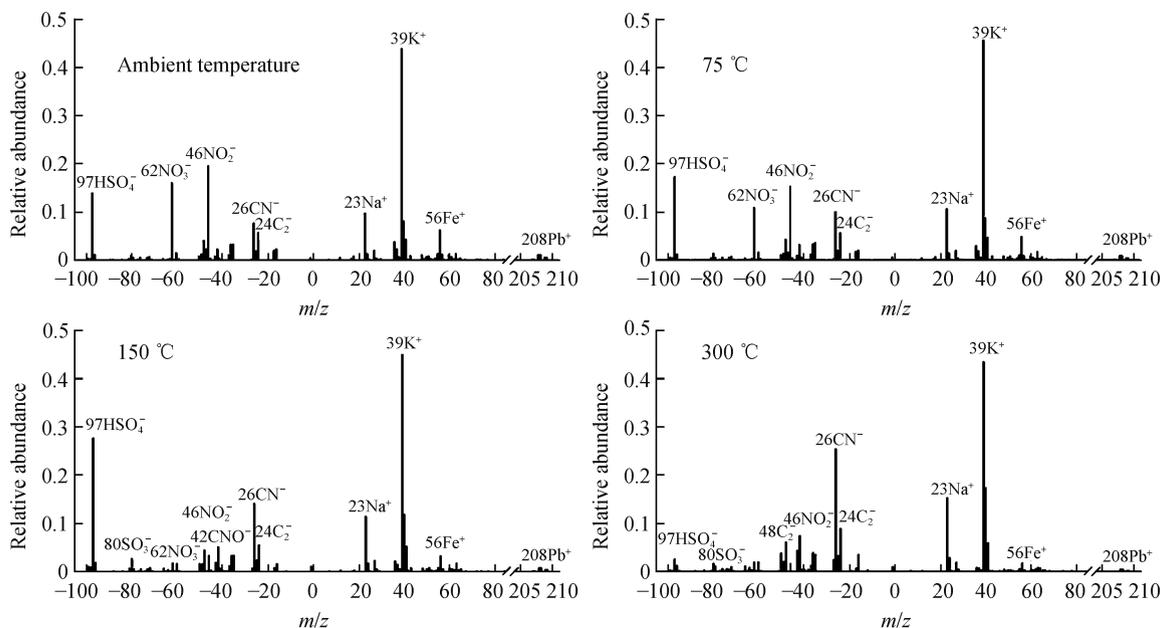


图7 广州春季气溶胶颗粒在不同温度下的质谱图

Fig. 7 Mass spectra of aerosol particles at Guangzhou in spring at different temperature

References

- 1 Poschl U. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(46): 7520–7540
- 2 LI Lei, TAN Guo-Bin, ZHANG Li, FU Zhong, NIAN Hui-Qing, HUANG Zheng-Xu, ZHOU Zhen, LI Mei. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2013**, 41(12): 1831–1836
李磊, 谭国斌, 张莉, 傅忠, 粘慧青, 黄正旭, 周振, 李梅. *分析化学*, **2013**, 41(12): 1831–1836
- 3 Watson J G. *J. Air Waste Manage.*, **2002**, 52(6): 628–713
- 4 Lipsky E M, Robinson A L. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, 40(1): 155–162
- 5 Simeik M F, Franz T P, Zhang H X, Eisenreich S J. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, 32(2): 251–257
- 6 Pratt K A, Prather K A. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, 43(21): 8276–8282
- 7 Jonsson A M, Hallquist M, Saathoff H. *J. Aerosol Sci.*, **2007**, 38(8): 843–852
- 8 Hudson J G, Da X Y. *J. Geophys. Res.*, **1996**, 101(D2): 4435–4442
- 9 Burtscher H, Baltensperger U, Bukowiecki N, Cohn P, Huglin C, Mohr M, Matter U, Nyeki S, Schmatloch V, Streit N, Weingartner E. *J. Aerosol Sci.*, **2001**, 32(4): 427–442

- 10 Villani P, Picard D, Marchand N, Laj P. *Aerosol Sci. Technol.*, **2007**, 41(10): 898–906
- 11 Huffman J A, Ziemann P J, Jayne J T, Worsnop D R, Jimenez J L. *Aerosol Sci. Technol.*, **2008**, 42(5), 395–407
- 12 Hara K, Osada K, Nishita-Hara C, Yabuki M, Hayashi M, Yamanouchi T, Wada M, Shiobara M. *Atmos. Chem. Phys.*, **2011**, 11(18): 9803–9812
- 13 Hall W A, Johnston M V. *Aerosol Sci. Technol.*, **2012**, 46(9): 983–989
- 14 Cheng M D, Allman S E. *Rev. Sci. Instrum.*, **2011**, 82(12): 125106
- 15 LI Mei, DONG Jun-Guo, HUANG Zheng-Xu, LI Lei, GAO Wei, NIAN Hui-Qing, FU Zhong, CHENG Ping, ZHOU Zhen. *Chinese J. Anal. Chem.*, **2012**, 40(6): 936–939
李梅, 董俊国, 黄正旭, 李磊, 高伟, 粘慧青, 傅忠, 程平, 周振. *分析化学*, **2012**, 40(6): 936–939
- 16 Ishizaka Y, Adhikari M. *J. Geophys. Res.*, **2003**, 108(D4): 4138

Measurement of Particle Volatility Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry Tandem Thermodiluter

DAI Shou-Hui^{1,2}, BI Xin-Hui^{*1}, HUANG Huan^{1,2}, ZHANG Guo-Hua¹, HE Jun-Jie^{1,3},
WU Geng-Chen^{1,3}, SHENG Guo-Ying¹, FU Jia-Mo¹, ZHOU Zhen³

¹(State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

³(Atmospheric Environment Institute of Safety and Pollution Control, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract Volatility can influence the lifetime of particles in the atmosphere, and provide useful information on the formation of secondary aerosol. The previous studies generally utilized thermodenuder (TD) to investigate the volatility behavior of particles. Using TD, semivolatile species are vaporized at different temperature, and the vaporized gas is adsorbed by activated charcoal. However, carbon might be emitted from activated charcoal under high temperature or activated charcoal ageing. In this study, a new method was developed for the measurement of particle volatility by coupling a thermodiluter system to an online single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS). Aerosol particles were passed into two different channels, and then analyzed by SPAMS. Through Channel 1, aerosol particles were heated to different temperature by heating tube, then non-volatile particles and volatile gas entered into the diluter. After diluting and cooling by diluent air, the non-volatile particles were analyzed by SPAMS. Through Channel 2, aerosol particles were analyzed directly by SPAMS without the heating process. Particle volatility was obtained by comparing the information (particle size, particle number and mass spectrum) of particles through Channels 1 and 2. Laboratory tests showed that the diluter could avoid the re-condensation of volatiles to the particles. This developed method was applied in the real time measurement of individual particle volatility in the spring of Guangzhou. The results showed that these particles were primarily comprised of highly volatile and moderate volatile species.

Keywords Aerosol; Single particle; Volatility; Diluter; Single particle aerosol mass spectrometer

(Received 5 March 2014; accepted 12 May 2014)