

## 若干气溶胶单粒子化学成分的实时测量

夏柱红<sup>\*1</sup> 赵新青<sup>1</sup> 方兴安<sup>1</sup> 胡 睿<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 东南大学物理系, 南京 211189)

(<sup>2</sup> 南京军区装备部防化技术室, 南京 210016)

**摘要:** 利用激光解吸附电离飞行时间质谱技术获得了若干已知化学成分的气溶胶粒子的飞行时间质谱, 分析标识了各类气溶胶粒子的特征离子谱峰, 并对一些特征峰的形成机理进行了探讨。在此基础上, 对烟花火药以及纸张燃烧产生的烟气的溶胶粒子进行了实时在线测量, 通过对质谱图的分析, 获得了有关此两类燃烧过程产生的烟气的溶胶单粒子的化学组成信息。

**关键词:** 气溶胶粒子; 激光解吸附电离(LDI); 飞行时间质谱

中图分类号: O644

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)01-0067-06

## Real-time Measurement of Chemical Components of Individual Aerosol Particle

XIA Zhu-Hong<sup>\*1</sup> ZHAO Xin-Qing<sup>1</sup> FANG Xing-An<sup>1</sup> HU Rui<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Department of Physics, Southeast University, Nanjing 211189)

(<sup>2</sup>The Technical Unit of Chemical Defence, The Equipment Department of Nanjing Military Region, Nanjing 210016)

**Abstract:** The chemical composition of individual aerosol particle generated by Devilbiss 40# nebulizer was determined by time-of-flight mass spectrometry (TOFMS) with laser desorption ionization (LDI). The diagnostic ions were identified and the related formation mechanism was discussed. In addition, some mass spectra of individual smoke particle produced in actual combustion processes were obtained real-time. From the mass spectra the chemical components of each class of smoke particles were analyzed. The results indicate the high efficiency of real-time LDI TOFMS chemical composition analysis for individual aerosol particle.

**Key words:** aerosol particle; laser desorption ionization; time-of-flight mass spectrometry

20 世纪 70~80 年代分析化学领域的研究主要致力于发展痕量气态污染物的检测方法, 很少注意到颗粒物(如大气气溶胶粒子)污染的危害性<sup>[1]</sup>。近些年来, 越来越多的研究报道表明颗粒物污染的危害性已远远超出了人们最初的预想, 流行病学研究已经发现人体肺部功能的下降、呼吸系统疾病的增多等与大气中气溶胶粒子浓度的上升存在着紧密的联系<sup>[2]</sup>。为了增加人们对大气气溶胶粒子在大气环境中的作用及对人类健康影响机理的了解, 就迫切要求人们发展可靠的气溶胶粒子分析技术。

以前对气溶胶粒子化学性质的测量采取的基本上都是一些离线(off-line)的分析技术, 这些技术在分析前都需要对气溶胶样品进行采样, 这一过程比较耗时, 因为一般需要几个小时甚至几天的时间才能收集足够的样品来进行化学分析, 而被收集的样品在被分析前的那段时间内通常会发生一些物理或化学性质的变化, 如挥发、结晶等, 因此由传统方法给出的测量结果就难以反映出粒子最初所具有的化学特性<sup>[2]</sup>。所以气溶胶分析技术必须能够实现实时在线测量。

收稿日期: 2007-09-17。收修改稿日期: 2007-10-31。

江苏高校高新技术产业发展项目(No.JHB05-04); 东南大学科技基金资助项目(No.XJ0510195)。

\*通讯联系人。E-mail: xiazhuhong@seu.edu.cn

第一作者: 夏柱红, 男, 31 岁, 博士, 副教授; 研究方向: 激光光谱学及质谱学。

传统测量方法给出的是一定粒径大小范围内所有粒子的平均化学组成信息,不能反映该大小范围内不同粒子化学组成的多样性。譬如现在已经知道某一粒径范围内的粒子含有硫酸盐、硝酸盐、胺盐及一些有机物,那么这些物质是各自存在于不同粒子之上,还是共存于每个粒子之上?因此要想区分不同粒子化学组成的多样性,就向人们提出了必须发展单粒子分析技术。

为此我们自行设计了一台可用于实时测量单个气溶胶粒子粒径以及化学成分的仪器,并用这台仪器在实验室中对一些实际的气溶胶粒子的粒径进行了测量,取得了一些较好的实验结果<sup>[3]</sup>。本文将主要介绍用这台仪器对单个气溶胶粒子的化学成分所进行的实时测量工作。

## 1 实验部分

### 1.1 原理及装置

实验装置的主体部分是一个直线式的飞行时间质谱仪,外加气溶胶单粒子进样系统以及解吸附电离激光器等(如图 1 所示)。

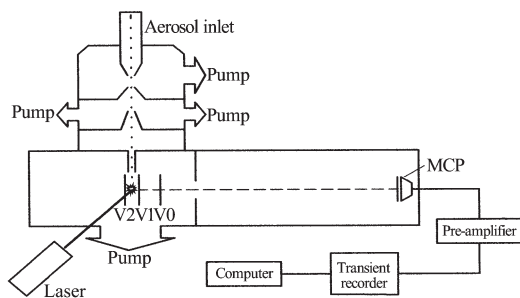


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental set-up

气溶胶单粒子进样系统需要解决的问题是将气溶胶粒子从气流中分离出来,并进而对其物理性质和化学性质进行测量。本实验采用的是三级差分真空进样系统,载有气溶胶粒子的气流首先经过进样管道,管道的下端有一喷嘴,该喷嘴为一长 3.5 mm,内径 0.3 mm 的毛细管,实验时通过喷嘴的气体流量约为  $0.8 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。喷嘴的下方是 2 个孔径均为 0.5 mm 的准直 skimmer,进样喷嘴与第 1 个 skimmer 间形成的空腔由一台  $8 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  的机械泵抽真空,实验时真空度约为 170 Pa。2 个 skimmer 之间的空腔由 2 台  $8 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$  的机械泵抽真空,通常真空度为 16 Pa。第 2 个 skimmer 下方的空腔与质谱仪的电离区间由一长 30 mm,内径 3 mm 的管道相连通。

对气溶胶粒子化学成分的测量采用的是激光解吸附电离飞行时间质谱技术,这是近年来发展起来的一种能够实时测量大气气溶胶粒子化学成分的新技术<sup>[4-12]</sup>。其原理是当单个气溶胶粒子进入质谱仪的电离区后,用一束高功率的紫外激光对其进行解吸附作用,使得粘附于气溶胶粒子表面的化学物质脱附成为分子,然后分子再吸收该紫外激光电离成为离子,产生的离子用飞行时间质谱仪进行探测,从而得到有关粒子化学组成信息的质谱图。

实验中所用的解吸附电离激光为 Nd:YAG 激光器(中国科学院安徽光机所)的四倍频输出 266 nm 的激光,脉宽约 10 ns,单脉冲能量为 3~10 mJ,经透镜聚焦后形成的焦斑大小约为  $0.4 \text{ mm} \times 0.4 \text{ mm}$ 。电离区的真空度约  $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ,激光器的工作频率为 5 Hz,对信号的采集没有进行平均,以保证获得的质谱为单个气溶胶粒子的飞行时间质谱。

### 1.2 气溶胶粒子的产生与收集

测量了两类气溶胶粒子,一类为利用气溶胶粒子发生器产生的已知化学成分的粒子,期望从得到的质谱图中找出该类粒子的特征谱峰。另一类为一些实际燃烧过程产生的未知成分的烟气气溶胶粒子。对于前者我们既研究了无机物粒子,如 NaCl(分析纯,河南开封化学试剂厂)、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ (分析纯,上海东懿化学试剂公司);也对一些有机物粒子进行了测量,如对苯二酚(分析纯,中国医药上海化学试剂站)、邻苯二甲酸二正辛酯(DOP,分析纯,北京市旭东化工厂)、油酸(分析纯,上海市试剂一厂综合经营公司)等,产生这些粒子我们使用的是德维尔比斯(devilbiss)40# 玻璃喷雾器。由该喷雾器产生的气溶胶粒子的粒径分布是杂散的(poly-disperse),中值粒径一般在  $2 \mu\text{m}$  左右。

此外,还测量了一些实际的燃烧过程所产生的烟气气溶胶粒子的化学成分,如火药燃烧和纸张的燃烧。将很少量的火药粉末或若干张废纸放到一个容积约 150 升的铁皮桶里,然后将火药粉末或废纸点燃,使其燃烧产生烟雾,再盖上铁皮桶的顶盖。铁皮桶中的烟雾通过和顶盖相连的导管连接到仪器进样系统的进样端口。

## 2 结果与讨论

### 2.1 对无机盐粒子的测量结果

图 2 所示为 NaCl 的  $\text{H}_2\text{O}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(1:1, \text{V/V})$  溶液经喷雾器形成的气溶胶粒子典型的激光解吸附电离

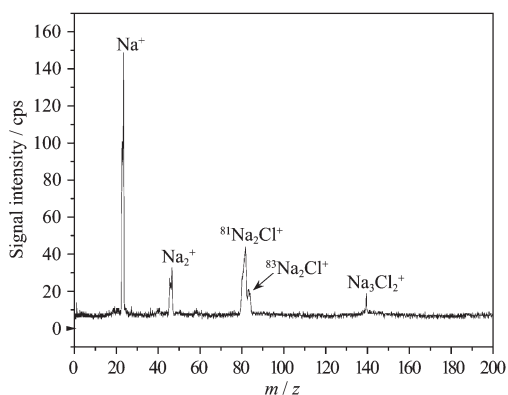


图 2 NaCl 气溶胶粒子的激光解吸附电离飞行时间质谱图

Fig.2 LDI TOF mass spectrum of single NaCl aerosol particle

飞行时间质谱图, 图中可以看到的最强的质谱峰是  $\text{Na}^+$ , 其余的均为团簇离子, 如  $\text{Na}_2^+$ 、 $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ 、 $\text{Na}_3\text{Cl}_2^+$ , 信号强度比  $\text{Na}^+$  要弱。对于  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ , 图中还可观察到由氯的同位素  $^{37}\text{Cl}$  形成的  $^{83}\text{Na}_2\text{Cl}^+$ 。

图 3 为用同样方法产生的  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  气溶胶粒子的激光解吸附电离飞行时间质谱, 图中较为明显的离子峰主要有  $\text{H}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{NO}_2^+$ 。其中  $\text{H}^+$  应该是由  $\text{NH}_4^+$  的光解离而产生的, 这一结论由图中  $\text{NH}_2^+$ 、 $\text{NH}_3^+$  的出现即可得到证实; 而  $\text{NO}^+$  和  $\text{NO}_2^+$  很明显是来自于硝酸根的解离, 特别是  $\text{NO}^+$ , 众多实验已证实它是所有硝酸盐粒子的特征离子峰<sup>[13~17]</sup>。在图 3 中未见母体分子离子和团簇离子的存在。

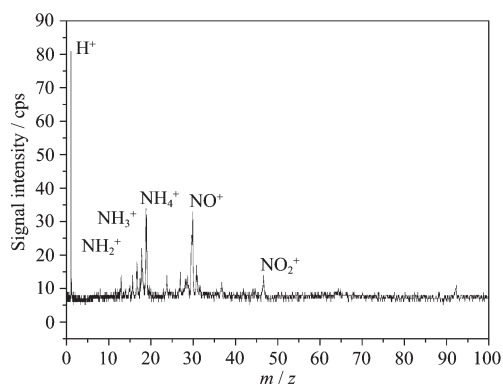


图 3  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  气溶胶粒子的激光解吸附电离飞行时间质谱

Fig.3 LDI TOF mass spectrum of single  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  aerosol particle

## 2.2 对有机物粒子的测量结果

除了无机盐粒子外, 我们还对对苯二酚、邻苯二甲酸二正辛酯、油酸等三种有机物粒子进行了研究。

图 4 所示为对苯二酚粒子的激光解吸附电离飞行时间质谱图, 图中我们首先看到的是存在着较强的母体离子信号  $m/z=110$  (此谱峰较宽, 有可能还存在母体去掉一个氢形成的离子, 因为得到的谱图质量分辨率稍差, 没有分辨出来), 其余的质谱峰主要为对苯二酚分子消去羟基 (如  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^+$ 、 $\text{C}_5\text{H}_4^+$ ) 或苯环断开形成的离子 ( $\text{C}_m\text{H}_n^+$ ,  $m \leq 3$ )。对于图中出现的  $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}^+$  离子, 则是对苯二酚母体离子直接失去  $\text{COH}$  而形成的五元环碎片离子, 从母体离子中直接丢失  $\text{COH}$  或  $\text{CO}$  中性碎片是酚类物质的主要特征<sup>[18]</sup>。  $\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}^+$  还可以失去  $\text{CO}$  从而形成了  $\text{C}_4\text{H}_5^+$ 。

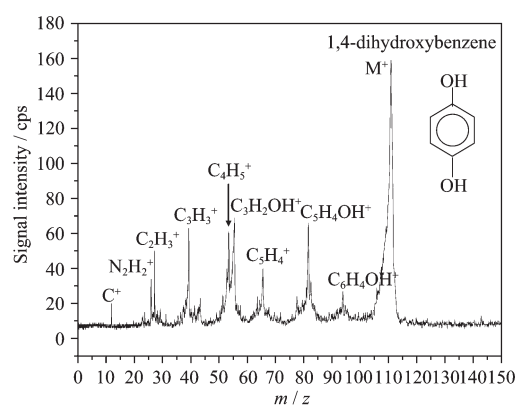


图 4 对苯二酚的 LDI TOF 质谱

Fig.4 LDI TOF mass spectrum of single 1,4-dihydroxybenzene particle

图 5 为邻苯二甲酸二正辛酯粒子的 LDI TOF 质谱。该物质是一种粘滞性较大的液态有机物大分子, 分子量为 390, 由于由该物质形成的气溶胶粒子是一种呈球形且较为均匀的颗粒, 所以通常可用来作为粒径定标用的标准粒子。在得到的质谱图上, 几乎每次均能看到的是  $m/z=149$  的离子, 此离子已被证实是所有邻苯二甲酸二烷基酯的特征离子

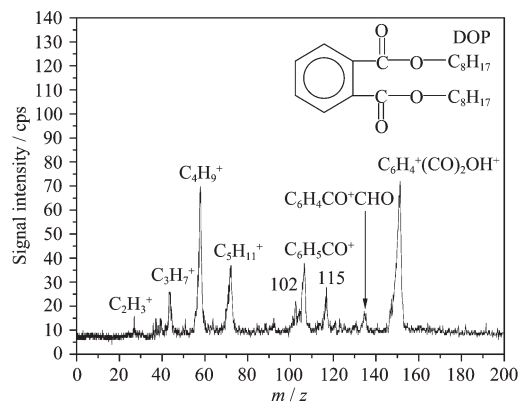
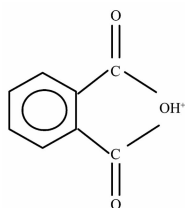


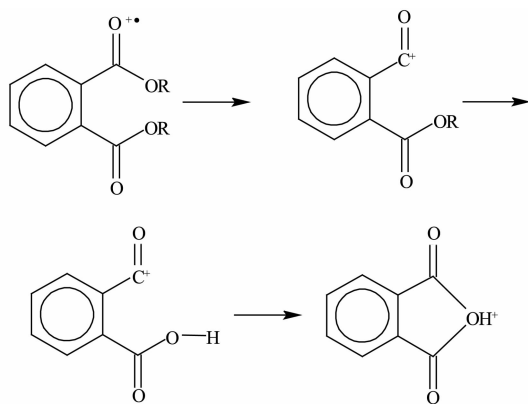
图 5 DOP 粒子的 LDI TOF 质谱

Fig.5 LDI TOF mass spectrum of single DOP particle

峰<sup>[18-20]</sup>,对于该离子峰的结构,Kane等<sup>[13]</sup>未给出说明,而Silva等<sup>[21]</sup>只给出总的化学式 $C_8H_5O_3^+$ ,没有分析其具体的结构和来源。我们将其结构式标注为 $C_6H_4(CO)_2OH^+$ ,离子构型如下:



分析认为从母体离子到形成该离子经历了如下过程:



在上式中我们考虑了分子光解离后发生的麦克拉弗蒂重排以及电荷转移过程,事实上这样的氢原子重排过程在含有氧原子的有机物分子的碎片离子形成机制中起着很大作用。对于图5中的 $m/z=133$ 、105峰,分析认为也是由氢原子重排过程形成的,其结构式应分别为 $C_6H_4CO^+CHO$ 、 $C_6H_5CO^+$ 。而图中那些质量数较小的离子峰很明显则是由烷基裂解产生的,而对于图中的2个峰 $m/z=102$ 、115,目前我们还不能确定其归属。

油酸是一种分子中含有一个双键的不饱和脂肪酸,分子量为282,结构式为 $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ 。图6为用德维尔比斯40#玻璃喷雾器产生的油酸气溶胶粒子的LDI TOF质谱图。在图中我们没有观察到母体离子的存在,出现的均为碎片离子峰。而且各碎片离子峰的排列较为规则,相邻两峰之间均相差12或14个质量数,相应于C和 $CH_2$ 。对于后面的4个质谱峰 $m/z=87$ 、101、115、129,很明显相邻质谱峰之间差了个 $CH_2$ ,对应的结构式分别为 $(CH_2)_nCOOH^+$  ( $n=3,4,5,6$ )。对于这个系列离子峰的产生机理,分析认为是由于第7和第8位的2个碳原子之间的C-C键由于双键的影响较易发生所

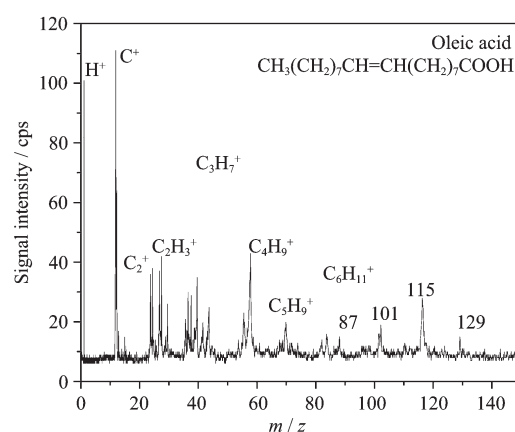


图6 油酸气溶胶粒子的LDI TOF质谱

Fig.6 LDI TOF mass spectrum of single oleic acid particle

谓的烯丙基分裂<sup>[19]</sup>,有关这一现象的发生在Valery G. Voinov的工作中也有所发现,并作了解释<sup>[22]</sup>。而对于通过烯丙基分裂形成的双键,则主要出现在图中的 $C_5H_9^+$ 和 $C_6H_{11}^+$ 上,且在这2个离子的形成过程中也出现了氢原子的重排现象。

## 2.3 两种实际燃烧过程产生的气溶胶粒子的化学成分分析

图7、8为对一些燃烧过程产生的气溶胶粒子所进行的一些实际测量,其中图7是烟花火药点燃后产生的气溶胶粒子被激光解吸电离后得到的2幅较为典型的飞行时间质谱图,也代表着2个具有不同化学成分的粒子。由图我们可以发现其中主要是一些金属离子,如 $Na^+$ 、 $Mg^+$ 、 $Al^+$ 、 $K^+$ 、 $Ba^+$ 等以及由它们形成的一些化合物离子或化合物团簇离子,如图7(a)中的 $K_2Cl^+$ 和(b)图中的 $K_2NO_3^+$ ,出现离子团簇

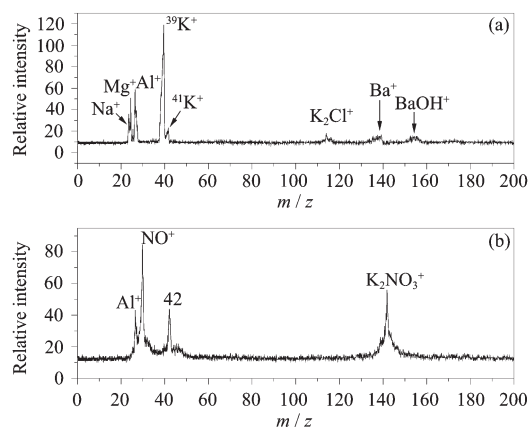


图7 烟花火药燃烧后产生的气溶胶粒子的飞行时间质谱图

Fig.7 TOF mass spectra of pyrotechnically derived aerosol particles

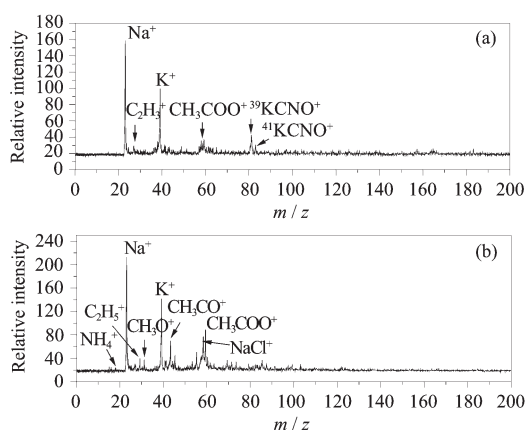


图 8 纸张燃烧产生的烟气气溶胶粒子的飞行时间质谱图

Fig.8 TOF mass spectra of smoke particles from burning paper

是无机盐被解吸附电离后普遍存在的特征。有趣的是对于  $K^+$ , 在质谱图(a)中可以明显地观察到同位素  $^{39}K^+$ 、 $^{41}K^+$  的存在。我们知道, 烟花点燃后发出的各种颜色的光正是由这些金属成分在燃烧时发生焰色反应而产生的。在(b)图中, 由  $NO^+$  和  $K_2NO_3^+$  我们可以很容易判定烟花颗粒物中存在着硝酸盐成分, 对于图中出现的  $m/z=42$  的质谱峰, 我们暂时还不能确定其归属。将我们在实验中所测得的结果与 Kimberly A. Prather 小组的研究结果<sup>[9]</sup>进行比较, 不难发现二者较为一致。

图 8 所示为精心选取的两幅具有代表性的纸张燃烧产生的烟气气溶胶粒子的飞行时间质谱图, 其中出现的质谱峰主要有  $NH_4^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$  以及由它们形成的无机盐离子, 此外还有大量的有机物碎裂后产生的  $C_mH_n^+$ 、 $C_mH_nO^+$  离子。我们知道制造纸张的原始材料是木材和稻草等草本植物, 而这类植物主要是由含 Na、K、C、H、O、N 等生命元素的有机体组成的, 这一点由所得到的质谱图也可以得到验证。

最后对质谱峰的展宽现象作一解释。在本文给出的各类气溶胶粒子的激光解吸附电离飞行时间质谱图中, 可以看到各谱图中离子峰的质量分辨率均较差。这一方面是由于我们的质谱仪是直线式的飞行时间质谱仪, 本身的质量分辨率就稍差。另一方面电离的对象是单个的气溶胶粒子, 相对于传统的测量对象为气态物质来说, 气溶胶粒子中分子的密度要高出好几个数量级。粒子发生解吸附电离后, 产生的离子起初集中在很小的空间范围内, 离子之间因库仑力的作用将发生相互排斥<sup>[23]</sup>(常称之为库仑爆

炸), 这一过程最终也将导致质谱峰的展宽。

### 3 结 论

激光解吸附电离飞行时间质谱技术是当前国际上极为流行的大气气溶胶粒子化学成分实时测量技术, 在国内还很少见有开展这方面研究工作的报导。我们在实验室根据这一技术的原理研制了一台气溶胶粒子粒径与化学成分实时测量仪器, 并用这台仪器在实验室中对由气溶胶粒子发生器产生的若干无机和有机物粒子以及实际燃烧过程产生的气溶胶粒子的化学成分进行了实时的测量, 给出了各类气溶胶粒子典型的激光解吸附电离飞行时间质谱图, 并对得到的测量结果进行了细致的分析。

### 参考文献:

- [1] Prather K A, Nordmeyer T, Salt K. *Anal. Chem.*, **1994**, **66**: 1403~1407
- [2] Suess D T, Prather K A. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**:3007-3036
- [3] XIA Zhu-Hong(夏柱红), FANG Li(方黎), ZHENG Hai-Yang(郑海洋), et al. *Wuli Xuebao (Acta Physica Sinica)*, **2004**, **53**:320~324
- [4] Gard E, Mayer J E, Morrical B D, et al. *Anal. Chem.*, **1997**, **69**:4083~4091
- [5] Liu D Y, Rutherford D, Kinsey M, et al. *Anal. Chem.*, **1997**, **69**:1808~1814
- [6] Noble C A, Prather K A, *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, **30**: 2667~2680
- [7] Wood S H, Prather K A. *Trend in Anal. Chem.*, **1998**, **17**:346~356
- [8] Silva P J, Liu D Y, Noble C A, et al. *Environ. Sci. Technol.*, **1999**, **33**:3068~3076
- [9] Silva P J, Prather K A. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, **31**:3074~3080
- [10] Silva P J, Carlin R A, Prather K A, *Atmospheric Environment*, **2000**, **34**:1811~1820
- [11] Guazzotti S A, Whiteaker J R, Suess D, et al. *Atmospheric Environment*, **2001**, **35**:3229~3240
- [12] Morrical B D, Fergenson D P, Prather K A. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1998**, **9**:1068~1073
- [13] Kane D B, Johnston M V. *Environ. Sci. Technol.*, **2000**, **34**: 4887~4893
- [14] Johnston M V. *J. Mass Spectrom.*, **2000**, **35**:585~595
- [15] Ge Z Z, Wexler A S, Johnston M V. *Environ. Sci. Technol.*, **1998**, **32**:3218~3223
- [16] Jayne J T, Leard D C, Zhang X, et al. *Aerosol Sci. Technol.*,

- 2000,33:49~70**
- [17]Liu D, Prather K A, Hering S V. *Aerosol Sci. Technol.*, **2000**, **33:71~86**
- [18]Silverstein R M, Bassler G C, Morrill T C, Translated by YAO Hai-Wen (姚海文). *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (有机化合物光谱鉴定(第二版)). Beijing: Science Press, **1988**.
- [19]Williams D H, Fleming I, Translated by WANG Jian-Bo (王剑波), SHI Wei-Feng(施卫峰). *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*(有机化学中的光谱方法). Beijing: Peking University Press, **2001**.
- [20]Cote L A, Translated by PAN Xi-Ming (潘希明). *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*(有机质谱法导论). Beijing: Science Press, **1982**.
- [21]Silva P J, Prather K A. *Anal. Chem.*, **2000,72:3553~3562**
- [22]Voinov V G, Claeys M. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2001,205: 57~64**
- [23]Zelenyuk A, Cabalo J, Baer T, et al. *Anal. Chem.*, **1999,71: 1802~1808**