

单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪 分析香烟烟气气溶胶

李梅¹ 董俊国¹ 黄正旭¹ 李磊¹ 高伟¹ 粘慧青²
傅忠^{1,2} 程平¹ 周振^{*1}

¹(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444) ²(广州禾信分析仪器有限公司, 广州 510530)

摘要 单颗粒气溶胶飞行时间质谱可同时对气溶胶单颗粒的粒径大小、化学成分进行实时、在线检测。本研究介绍了新近研制的单颗粒质谱仪的原理、结构、主要技术指标及对香烟烟气气溶胶的应用研究。仪器采用空气动力学透镜聚焦, 双光束粒径测量系统确定颗粒物的空气动力学直径, 激光电离系统实现颗粒物精确电离, 通过双极有网反射飞行时间质量分析器实现正负离子同时检测。香烟检测结果表明, 在颗粒物粒径分布上, 新鲜香烟烟气颗粒范围较老化烟气宽。在气溶胶化学成分上, 老化烟气颗粒物与新鲜烟气相比, 尼古丁、氰酸盐、硝酸盐、硫酸盐及铵盐 5 种成分的数浓度百分比都有所增加, 而含 Cl⁻ 的数浓度百分比减少。原因可能是由于烟气由气相到粒相之间的转化, 及颗粒物与空气中的气体发生了非均相反应; Cl⁻ 老化之后的减少是因为 HNO₃ 与 Cl⁻ 之间的非均相反应。

关键词 单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪; 实时在线检测; 香烟烟气

1 引言

大气气溶胶是指大气与悬浮在其中的固体和液体微粒共同组成的多相体系。气溶胶对空气质量、区域和全球气候变化、人类健康都有很深远的影响。传统的气溶胶颗粒物测量方法一般是用采样器或薄膜将颗粒物收集后进行分析测试^[1]。其优点是分析全面, 定量较准确; 缺点是费时, 且挥发性和反应活性强的颗粒可能会挥发或发生化学性质的变化。

实时、同时测定单个颗粒的粒径以及化学组成信息一直是气溶胶科学领域追求的目标。1994 年 Prather 等研制的 ATOFMS, 利用空气动力学测径, 结合激光解析飞行时间质谱仪, 能够同时获取多分散气溶胶颗粒流中单个颗粒的粒径以及对应的化学组成信息^[2, 3]。自 1994 年报道了第一台单颗粒气溶胶质谱至今, 国外已有大量的文献报道了它在环境、药物、汽车尾气检测等多个领域的应用^[4~8]。

目前, 开展单颗粒气溶胶质谱分析技术的研究组主要集中在欧美等发达国家。我国只有中科院安徽光学精密机械研究所和中科院大连化学物理研究所等少数单位开展了单颗粒实时在线质谱法分析的研究^[9~12]。本课题组也成功研发出单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪, 并已成功应用于环境分析领域^[13~16]。本研究采用该仪器对香烟烟气气溶胶的应用研究展开讨论。

2 实验部分

2.1 仪器及其主要性能指标

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)自行研制。将大气中的气溶胶或气溶胶发生器产生的颗粒在大气压条件下引入仪器内部真空系统。颗粒在空气动力学透镜的作用下聚焦成为准直颗粒束。进入测径区后, 颗粒连续散射两束相距一定距离的激光束, 颗粒在这两束激光之间的渡越时间, 既用于计算颗粒的空气动力学直径, 又用于控制电离激光在颗粒到达电离区中心时出射激光将颗粒电离。电离产生的正负离子由双极飞行时间质量分析器分别检测。与此同时, 颗粒的飞行时间、散射光强度、每个颗粒的谱图信息都得到保存。数据采集使用 Agilent 公司的 U1069A 双

2011-06-20 收稿; 2011-10-21 接受

本文系国家 863 项目(No. 2009AA06Z405); 上海市优秀青年教师科研专项(No. B. 37-0111-10-002); 上海重点学科项目(No. S30109)

© 资助 2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

* E-mail: zhouzhen@shu.edu.cn

通道 8 位外触发采集卡, 采样率为 1 GHz, 带宽 500 MHz。采集卡的触发信号与 266 nm 紫外激光的出射信号同步。采集数据使用 YAADA (Version 2.1, 运行在 Matlab 平台上, 专门用于分析单颗粒质谱数据的软件包, www.yaada.org) 进行分析。YAADA 核心是使用 ART-2a 法则, 该法则运行的 3 个主要参数分别是警戒因子、学习率和迭代次数^[17]。仪器的结构详见文献 [13, 14]。

可测颗粒粒径范围: 0.2 ~ 2.0 μm ; 颗粒粒径检测速度最高: 20 个/s; 颗粒化学成分全成分检测速度: 5 谱/s; 打击率: 优于 20%; 质谱分辨率: 优于 500 FWHM; 化学成分可测质量范围: 1 ~ 500 amu; 采用 266 nm 激光电离; 气体进样标准流量: 75 mL/min。

2.2 烟气样品处理

如图 1 所示, 利用抽滤瓶收集侧流烟气, 抽滤瓶顶端固定香烟一支, 通过塑料管连接香烟进行模拟人工抽吸。抽滤瓶的底部一侧抽口接空气滤膜, 保证香烟在抽吸过程中的氧气供应。新鲜产生的侧流烟气从抽滤瓶的上部侧口通过流速为 1.0 L/min 的泵分流到单颗粒气溶胶质谱仪进行检测; 香烟燃烧完毕之后会在抽滤瓶残存有大量的香烟颗粒, 将抽滤瓶的开口处全部用滤膜隔绝, 过滤掉大气中的颗粒物, 只让气体通过。24 h 后, 对抽滤瓶中的老化颗粒进行质谱检测。

在新鲜烟气的检测中, 采集粒径在 0.2 ~ 1.2 μm 范围内, 且有正负质谱信息的颗粒数目 2647 个, 其中含尼古丁颗粒物 1185 个, 占总颗粒数目的 44.8%。在老化烟气的检测中, 共采集粒径在 0.2 ~ 1.2 μm 范围内, 且有正负质谱信息的颗粒数目 2038 个, 其中含尼古丁颗粒物 1878 个, 占总颗粒数目的 92.1%, 是新鲜烟气颗粒物中两倍多, 这可能是由于香烟在燃烧过程中产生了较多的尼古丁气相成分, 而单颗粒气溶胶质谱仪检测不到气相的尼古丁。在经过 24 h 存放后, 尼古丁由气相转化为颗粒相。即经过 24 h, 90% 以上的香烟颗粒物中都含有尼古丁。



图 1 香烟燃烧装置及仪器照片

Fig. 1 Photo for cigarette burning apparatus and instrument

3 结果与讨论

3.1 新鲜和老化烟气质谱特征

香烟燃烧过程会产生特征离子尼古丁 ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$), 利用 YAADA 将含尼古丁颗粒物搜索出来。根据文献报道, 尼古丁在激光电离的过程中会产生分子离子峰, 也可能获得或者丢失 1 个 H, 形成 $[\text{M}-\text{H}]^+$ 和 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。在本实验中, 当正离子中含有 m/z 84 或 161, 162, 163, 且 m/z 84 的相对峰面积大于 0.05 时的信号峰时, 将之定义为含尼古丁颗粒物。

图 2 为 24 h 后老化的侧流烟气颗粒物平均质谱。与新鲜侧流烟气相比, 正离子谱图中 m/z 84 的尼古丁碎片峰的信号显著增强。新鲜烟气颗粒物负离子平均谱图中非常明显的 $^{26}\text{CN}^-$, $^{35}\text{Cl}^-$, $^{42}\text{CNO}^-$ 和 $^{59}\text{C}_2\text{O}_4\text{H}^-$ 的相对信号强度经过颗粒物老化后显著减弱。老化烟气颗粒中信号最强的转变为 $^{97}\text{HSO}_4^-$ 。此现象可能是新鲜烟气在存放的过程中发生氧化及取代等系列老化过程, 导致成分及浓度变化显著。

3.2 新鲜和老化颗粒物的粒径分布

图 3 为新鲜及老化烟气颗粒物的粒径分布图, 粒径在 0.5 ~ 0.6 μm 范围内, 老化颗粒物所占比例超过 66.6%, 大于新鲜烟气此粒径范围内的颗粒物所占比例。其它粒径范围内, 新鲜颗粒物所占比例都大于老化颗粒物, 且香烟燃烧得到的新鲜烟气颗粒物粒径分布范围比老化的烟气颗粒物宽, 这可能是由于新鲜颗粒物在不断变化, 而老化的烟气虽然也在变化, 但是变化速度相对减慢。

3.3 新鲜、老化烟气中 5 种无机离子数浓度

图 4 为新鲜和老化烟气颗粒物中 Cl^- , CN^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 和铵盐 5 种离子在 SPAMS 检测到的烟气颗粒物中的数浓度百分含量对比图。由图 4 可见, 除 Cl^- 外, 其它 4 种离子在老化后含量都增加了, 且铵盐老化后是新鲜颗粒物的 4 倍多, 这一方面可能是气相到粒相之间的转化; 另一方面是颗粒物与空气中的

气体发生非均相反应。 Cl^- 老化之后的减少可能主要是因为 Cl^- 在老化过程中通过非均相反应被 HNO_3 逐渐取代造成的^[18]。

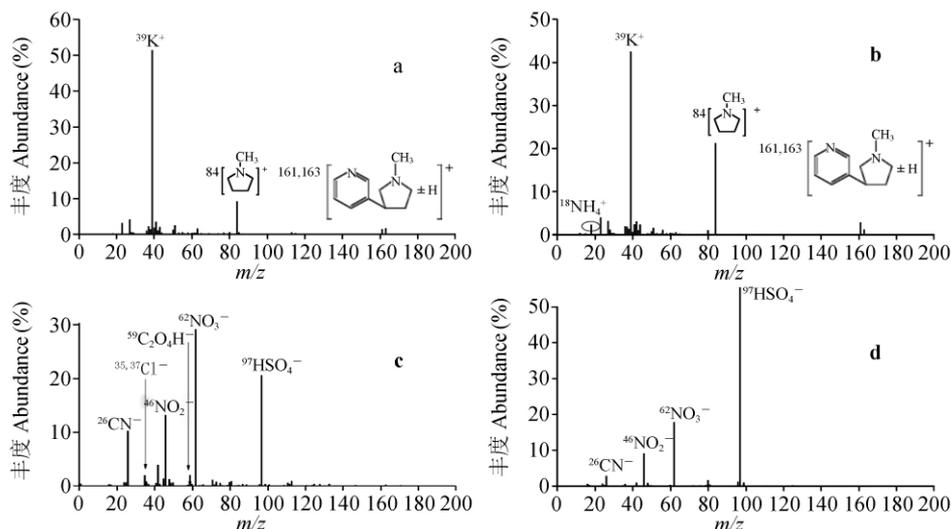


图2 新鲜、老化烟气颗粒物的平均质谱图

Fig. 2 Positive and negative ion average mass spectra for fresh and aged cigarette smoke

a. 新鲜烟气颗粒物正离子平均谱图; b. 老化烟气颗粒物正离子平均谱图; c. 新鲜烟气颗粒物负离子平均谱图; d. 老化烟气颗粒物负离子平均谱图。

a. Positive ion average mass spectrum for fresh cigarette smoke; b. Positive ion average mass spectrum for aged cigarette smoke; c. Negative ion average mass spectrum for fresh cigarette smoke; d. Negative ion average mass spectra for aged cigarette smoke.

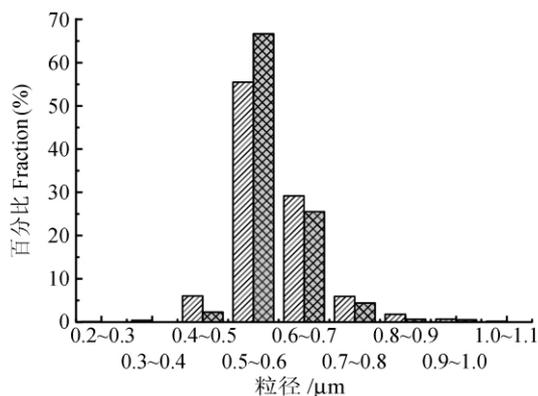


图3 新鲜、老化烟气颗粒物的粒径分布图

Fig. 3 Size distribution of fresh and aged cigarette smoke

▨新鲜(Fresh); ▩老化(Aged)。

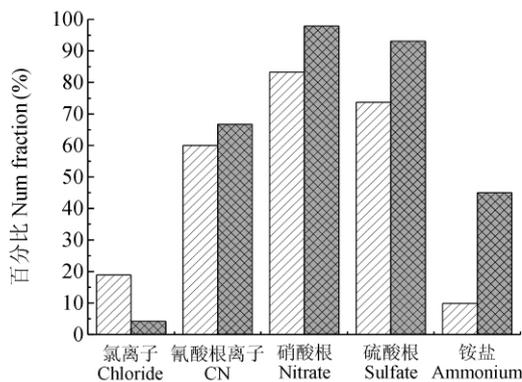


图4 新鲜、老化烟气颗粒物中5种离子浓度百分含量

Fig. 4 Number fraction for five ions in fresh and aged cigarette smoke

▨新鲜(Fresh); ▩老化(Aged)。

References

- Whitby K T. *Atmos. Environ.*, **1978**, 12(1-3): 135 ~ 159
- Noble C A, Nordmeyer T, Salt K, Morrical B, Prather K A. *Trac-trends. Anal. Chem.*, **1994**, 13(5): 218 ~ 222
- Nordmeyer T, Prather K A. *Anal. Chem.*, **1994**, 66(20): 3540 ~ 3542
- Noble C A, Prather K A. *Aerosol Sci. Technol.*, **1998**, 29(4): 294 ~ 306
- Gross D S, Galli M E, Silva P J, Wood S H, Liu D Y, Prather K A. *Aerosol Sci. Technol.*, **2000**, 32(2): 152 ~ 163
- Moffet, R C, Shields, L G, Bernsten J, Devlin R B, Prather K A. *Aerosol Sci. Technol.*, **2004**, 38(11): 1123 ~ 1137
- Moffet R C, Prather, K A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2009**, 106(29): 11872 ~ 11877
- Yadav R, Saoud K, Rasouli F, Hajjaligol M, Fenner R. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2004**, 72(1): 17 ~ 25

- 9 JIN Feng , HOU Ke-Yong , WU Qing-Hao , HUA Lei , CUI Hua-Peng , LI Hai-Yang. *Modern Scientific Instruments* , **2009** , (3) : 3 ~ 7
金峰,侯可勇,吴庆浩,花磊,崔华鹏,李海洋. 现代科学仪器, **2009** , (3) : 3 ~ 7
- 10 XIA Zhu-Hong , FANG Li , ZHENG Hai-Yang , KONG Xiang-He , ZHOU Liu-Zhu , GU Xue-Jun , ZHU Yuan , ZHANG Wei-Jun. *Chinese J. Anal. Chem.* , **2004** , 32(7) : 973 ~ 976
夏柱红,方黎,郑海洋,孔祥和,周留柱,顾学军,朱元,张为俊. 分析化学, **2004** , 32(7) : 973 ~ 976
- 11 WANG Hai-Xia , CHEN Xin-Hua , LI Hai-Yang. *Environ. Sci. Tech.* , **2007** , (10) : 34 ~ 36
王海霞,陈新华,李海洋. 环境科学与技术, **2007** , (10) : 34 ~ 36
- 12 XIA Zhu-Hong , ZHAO Xin-Qing , FANG Xing-An , HU Rui. *Chinese J. Inorg. Chem.* , **2008** , 24(1) : 67 ~ 72
夏柱红,赵新青,方兴安,胡睿. 无机化学学报, **2008** , 24(1) : 62 ~ 72
- 13 Li L , Huang Z X , Dong J G. , Li M , Gao W , Nian H Q , Fu Z , Zhang G H , Bi X H , Cheng P , Zhou Z. *Int. J. Mass. Spectrom.* , **2011** , 303(2-3) : 118 ~ 124
- 14 HUANG Zheng-Xu , GAO Wei , DONG Jun-Guo , LI Lei , NIAN Hui-Qing , FU Zhong , ZHOU Zhen. *J. Chinese Mass Spec. Soc.* , **2010** , 31 (6) : 331 ~ 336
黄正旭,高伟,董俊国,李磊,粘慧青,傅忠,周振. 质谱学报, **2010** , 31(6) : 331 ~ 336
- 15 LI Mei , LI Lei , HUANG Zheng-Xu , DONG Jun-Guo , FU Zhong , ZHOU Zhen. *Res. Environ. Sci.* , **2011** , 24(6) : 632 ~ 636
李梅,李磊,黄正旭,董俊国,傅忠,周振. 环境科学研究, **2011** , 24(6) : 632 ~ 636
- 16 Bi X H , Zhang G H , Li L , Wang X M , Li M , Sheng G Y , Fu J M , Zhou Z. *Atmos. Environ.* , **2011** , 45(20) : 3447 ~ 3453
- 17 Song X H , Hopke P K , Ferguson D P. *Anal. Chem.* , **1999** , 71(4) : 860 ~ 865
- 18 Gard E E , Kleeman M J , Gross D S , Hughes L S , Allen J O , Morrical B D , Ferguson D P , Dienes T , Galli M E , Johnson R J , Cass G R , Prather K A. *Science* , **1998** , 279(5354) : 1184 ~ 1187

Analysis of Cigarette Smoke Aerosol by Single Particle Aerosol Mass Spectrometer

LI Mei¹ , DONG Jun-Guo¹ , HUANG Zheng-Xu¹ , LI Lei¹ , GAO Wei¹ ,
NIAN Hui-Qing² , FU Zhong^{1, 2} , CHENG Ping¹ , ZHOU Zhen^{* 1}

¹(School of Environmental and Chemical Engineering , Shanghai University , Shanghai 200444 , China)

²(Guangzhou Hexin Analytical Instrument Company Limited , Guangdong Guangzhou 510530 , China)

Abstract Single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) is an advanced instrument for simultaneous detection of aerodynamic size and chemical composition of individual aerosol particles in real time. In this paper , the principle , configuration and features of our newly home-made SPAMS were described. Its application on the study of cigarette smoke aerosol analysis was also discussed. In SPAMS instrument , the aerodynamic focusing lens and double beam particle sizing system were used to measure particle's aerodynamic diameter; The laser ionization system realizes particle's accurately ionization and bipolar grid-reflection time-of-flight mass analyzer realizes simultaneous detection of positive and negative ions. The results indicate that the fresh cigarette smoke particles show a relatively broader size distribution , and in the aged smoke , the number fraction of containing nicotine , CN⁻ , nitrate , sulfate and ammonium all increased compared with fresh smoke; in contrast , the number fraction of containing chloride reduced. This can be explained by the translation of gas phase to particle phase as well as the heterogeneous reactions between the gas and particles. The reason for the reduction of chloride may be due to the heterogeneous reactions between HNO₃ and chloride.

Keywords Single particle aerosol mass spectrometer; On-line and real time detection; Cigarette smoke aerosol analysis