

大气气溶胶单粒子粒径和化学成分的 LDI 测量*

夏柱红[†] 方黎 郑海洋 孔祥和 顾学军 朱元 周留柱 张为俊

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室 合肥 230031)

摘要 介绍了当前应用较为广泛的大气气溶胶单粒子粒径与化学成分实时在线测量技术——激光解吸附电离(LDI)飞行时间质谱技术的原理和在气溶胶单粒子化学成分测量领域的应用.此外,还对气溶胶单粒子进样系统和气溶胶单粒子粒径的测量方法作了详细阐述.

关键词 气溶胶,激光解吸附电离(LDI),飞行时间质谱

LASER DESORPTION IONIZATION MASS SPECTROMETRY FOR THE MEASUREMENT OF SIZE AND CHEMICAL COMPONENTS OF INDIVIDUAL AEROSOL PARTICLES

XIA Zhu-Hong[†] FANG Li ZHENG Hai-Yang KONG Xiang-He

GU Xue-Jun ZHU Yuan ZHOU Liu-Zhu ZHANG Wei-Jun

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract The principle and application of laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry, widely used in on-line measurements of the size and chemical components of individual atmospheric aerosol particles are reviewed. The aerosol inlet system and measurement of individual particle size are described in detail.

Key word aerosol, laser desorption ionization, time-of-flight mass spectrometry

1 引言

20世纪七八十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^[1].近年来,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和正在逐年增加的死亡率与大气中气溶胶粒子浓度的上升存在着紧密的联系^[2].在美国,每年有6万例的死亡就与颗粒物污染有着直接的关系^[1].大气中气溶胶粒子的浓度通常在 10^2 — 10^6 个/ cm^3 的量级,在一些污染较为严重的地区,自然的和人为的气溶胶排放源所产生的气溶胶粒子的浓度可达到 10^8 个/ cm^3 的量级^[3],气溶胶粒子上所携带的一些有毒的

化学物质严重地危害着人类的健康.此外,大气气溶胶对全球气候的变化、大气能见度的改变等也有着巨大的影响,为了增加人们对大气气溶胶粒子在大气环境中的作用以及对人类健康影响的了解,就迫切要求人们必须发展可靠的气溶胶分析技术.

以前绝大部分用于大气中气溶胶粒子化学分析的方法都需要先用滤膜或采样器对气溶胶粒子进行采样,然后再对采样得到的样品进行化学分析.这就需要一定的采样时间,而在这段时间内被分析的样品通常会有一些物理或化学性质的变化,如挥发、结晶、粒子与粒子之间发生化学反应等,这样得到的测量结果就不能反映出粒子最初的特性,所以气溶胶分析技术必须能够实现实时在线测量.

* 2002-06-26收到初稿,2002-07-31修回

[†] 通讯联系人. E-mail zhxia@aiofm.ac.cn

源解析是进行气溶胶研究的主要目的之一,通过气溶胶粒子具体的粒径大小和化学组成我们就可以追溯到它的来源.在以前的工作中,粒子粒径的大小通常是通过分级取样器得到的,它可以将粒子按其空气动力学直径大小进行分类,然后再通过化学分析方法将收集来的样品进行分析,从而得到粒子的化学组成信息.然而这种方法得到的是一定粒径大小范围内所有粒子的平均化学组成,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、铵盐及一些有机物,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呢?因此要想区分不同粒子性质的多样性,就必须发展单粒子分析技术.

气溶胶粒子分析技术的主要目标是测量气溶胶单粒子的粒径大小和化学组成,有了这两个参数我们就可以推测该粒子的来源、最终归宿及其生物、化学活性.在过去的几十年中,对单粒子的测量研究都倾向于能够在一个仪器中将气溶胶粒子化学成分测量和粒子粒径测量结合起来.对于气溶胶粒子化学成分的测量,一般多采取质谱技术,而对于气溶胶粒子粒径的测量,研究工作者采取了各种测量方法,例如测量气溶胶粒子产生散射光强度的方法,用两束连续激光测粒子飞行速度的方法及离子信号积分法等^[3].目前,大部分的研究采取的多是前两种分析方法.在本文中我们就将介绍一种可以用于实时在线测量气溶胶单粒子粒径大小和化学成分的分析方法——激光解吸附电离飞行时间质谱技术的原理和应用.这种技术先采用激光对气溶胶样品进行解吸附电离,进而用飞行时间质谱仪进行探测.本技术主要包括气溶胶进样系统、气溶胶粒子粒径测量系统以及气溶胶粒子化学成分分析系统三个组成部分,下面我们将一一给予阐述.

2 激光解吸附电离飞行时间质谱技术的原理

2.1 气溶胶单粒子进样

如何实现气溶胶单粒子进样是一般气溶胶单粒子分析技术的关键环节.我们知道,在整个大气系统中既存在气体分子,也含有气溶胶粒子,那么如何将气溶胶粒子从气体分子的包围中分离出来,并进而对其进行物理性质和化学性质的测量,这就是气溶

胶单粒子进样系统需要解决的问题.在当前的在线气溶胶质谱研究中,主要有两种手段来实现气溶胶的单粒子进样:一是采取两级或三级差分真空进样系统,其次是采用空气动力学透镜加准直用 skimmer 的进样系统.在这里我们将主要介绍一种三级差分真空进样系统的原理.

图 1 为三级差分真空进样系统的示意图,载有气溶胶粒子的气流首先经过一进样毛细管,毛细管的下端为喷嘴,接下来是由 skimmer 分隔开的三级差分真空区,各区域的压强分别在 10^{-1} 、 10^{-3} 、 10^{-5} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.3322 \times 10^2 \text{ Pa}$) 的量级,三个 skimmer 的孔径分别为 0.5 mm、0.5 mm、1.0 mm.气流通过毛细管的喷嘴后发生超声膨胀,载气分子由于质量很小,因而很容易被各级抽气系统抽走,而气溶胶粒子则因为具有较大的质量,惯性较大,所以很难被抽走,仍将保持原来的运动方向继续向下飞行,逐级通过三个 skimmer,最后形成准直的气溶胶粒子束进样.

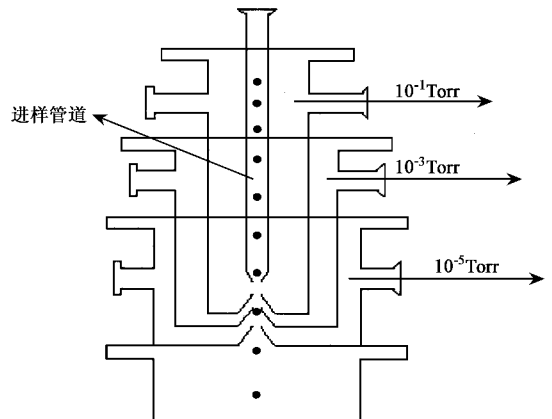


图 1 三级差分真空进样系统示意图

2.2 气溶胶粒子粒径的测量

当气溶胶粒子从进样系统出来后就进入了粒子粒径大小测量区域,在这里有两种方法可用于测量气溶胶粒子的粒径大小.

(1) 测量气溶胶粒子产生散射光强度的方法

在粒径大小测量区用一束连续激光垂直照射气溶胶粒子的飞行路径,当单个的气溶胶粒子与这束连续激光发生碰撞时会产生散射光,在一定的角度处用光电倍增管(PMT)接收散射光信号.而散射光的强度与气溶胶粒子的粒径大小存在着一定的关系,所以再用已知大小的标准粒子(如聚苯乙烯橡胶球,PSL)得到粒子产生的散射光强度与粒径大小之间关系的定标曲线,即可由待测气溶胶粒子产生

的散射光强度求得该气溶胶粒子的粒径大小。

这种方法的特点是较为简单,但它存在的最大缺点是精确度较差,这是因为粒子产生散射光的强度不仅与粒子的粒径大小有关,还与粒子所处的散射角、粒子的形状及组成粒子的材料的折射率等因素有关^[4]。

(2) 测量气溶胶粒子飞行速度的方法

这种方法使用两束连续激光,两激光束之间相距一定的距离,将这两束激光正交并垂直于粒子飞行路径的轴线照射到沿着轴线飞行的气溶胶粒子上,用两个光电倍增管(PMT)分别接收粒子与激光束碰撞产生的散射光信号。此外还有一个计时电路,粒子与第一束激光碰撞产生的第一个散射光信号用来打开计时电路,该粒子与第二束激光碰撞产生的第二个散射光信号用来关闭计时电路。计时电路记录的时间即为粒子飞行这段距离所用的时间,由此即可计算出粒子的飞行速度。而气溶胶粒子的飞行速度与粒子的粒径是紧密相关的,气溶胶粒子束在发生绝热超声膨胀的过程中,由于气溶胶粒子惯性的不同,气溶胶粒子将获得一个速度分布(一般在几百 m/s 的数量级)较小的粒子获得较大的速度,而较大的粒子则获得较小的速度。因此利用这个性质,先用已知粒径大小的标准粒子得到粒子飞行速度与粒径大小之间的关系的定标曲线,即可由待测气溶胶粒子的飞行速度算得该粒子粒径的大小。

该计时电路通常可以产生两个输出:一个输出显示气溶胶粒子在这两束激光间飞行时的飞行速度,另一个输出信号显示粒子预期到达解吸附电离点所需的时间。由此计时电路输出的第二个信号用于触发将气溶胶粒子解吸附并电离的电离激光,理论上这样即可将进入的不同粒径大小的气溶胶粒子一一电离,从而实现气溶胶粒子粒径大小分辨测量。在这里如果采用较为简单一些的计时电路,即只有第一个输出信号,用相对于关闭计时电路的散射光信号固定的时间延迟去触发解吸附电离激光^[5],此时即可将进入电离区的某一定粒径大小的气溶胶粒子电离,这在只需测量某单一粒径大小的气溶胶粒子时是一种极为方便的方法。

通过测量气溶胶粒子的飞行速度来测量气溶胶粒子粒径大小的方法稍微复杂一些,但这种方法因不受气溶胶粒子本身所固有的性质等因素的影响,从而大大提高了粒子粒径测量的精确度。

2.3 气溶胶粒子化学组成的测量

质谱技术应用于气溶胶研究已有几十年的历

史,利用它可以很好地得到气溶胶粒子的化学组成信息。这些质谱技术主要包括扇形磁质谱、四极质谱、四极离子阱质谱以及飞行时间质谱。在早期的研究中,扇形磁质谱和四极质谱应用得较为广泛,然而这两种质谱技术在进行质量分析时均需要对磁场或电场进行扫描,不能同时得到单个粒子的完全质谱图,从而制约了它们在进行质谱分析时的应用。四极离子阱质谱的特点是它具有选择并储存离子的功能,但由于其存在较为明显的空间电荷效应,不仅限制了仪器的分辨率,而且还会产生定标问题和仪器的非线性响应^[2]。在所有的质谱技术中,飞行时间质谱技术是当前应用最为广泛的质谱技术,因为其具有测量速度快且能够同时得到单个粒子产生的全部质谱峰的优点,而这一点在测量气溶胶粒子的化学成分时显得尤为重要。

激光解吸附电离飞行时间质谱技术利用激光作为气溶胶粒子的电离源,使用飞行时间质谱作为质量分析的工具。当气溶胶粒子离开粒径测量区后进入飞行时间质谱仪的真空腔中,在这里与电离激光(一般采用 Nd:YAG 激光器的四倍频 266nm 激光,功率密度在 10^8 W/cm^2 的量级)作用。激光先对气溶胶粒子进行解吸附作用并将解吸附产生的物质分子电离,产生的离子在飞行时间质谱仪的自由飞行区内飞行一段距离后,到达位于飞行管末端的微通道板(MCP)探测器,得到的信号经信号接收系统后输入计算机,最终在计算机上得到激光电离产生的全部离子的质谱图,由质谱图上的离子谱峰就可以获得有关气溶胶粒子化学组成成分的信息。

3 激光解吸附电离飞行时间质谱技术在气溶胶研究领域的应用

激光解吸附电离飞行时间质谱技术自出现至今已有 20 多年的历史,现已发展成为一门较为成熟的技术,近年来在气溶胶研究领域获得了广泛的应用。美国加利福尼亚州立大学 Riverside 分校的 Prather 等已在实验室研制成功了一台可移动的气溶胶飞行时间质谱仪^[6](A-TOFMS)。他们用这台仪器对木材燃烧产生的烟气^[6]以及燃放焰火产生的气溶胶颗粒物^[7]进行了大量的测量,电离激光选用的是 Nd:YAG 的四倍频输出 266nm 激光,质谱仪采用的是双极型反射式飞行时间质谱仪,从而使得该仪器的分辨率和获取的信息量大大增加。在木材燃烧产生的

烟气中,他们观察到的主要是钾、碳氢化合物以及含氧的碳氢化合物的质谱峰[见图2(a)],而在燃放焰火产生的颗粒物中他们发现存在着大量的金属元素,如Ba,Pb,Cu,Sr,Mg,Al,K等.此外他们还对加利福尼亚Riverside地区的大气气溶胶进行了实际测量^[6],在得到的质谱图中[图2(b)]观察到了钾、钒等金属,硝酸铵以及有机物的质谱峰,他们对颗粒大小的测量极限为 $0.2\mu\text{m}$.在Prather等人研究的基础上,美国TSI公司现已研制生产出气溶胶飞行时间质谱实时监测仪Model 3800 ATOFMS,代表了气溶胶监测仪器研制的最新成果. Murphy和Thomson等人^[8]用KrF准分子激光器(248nm)在实验室获得了直径在 $0.3\text{--}16\mu\text{m}$ 范围内的气溶胶粒子的化学组成信息.在测量粒子的大小方面,Alvarez和Whetten等人^[9]于1996年在实验室测量了用纳米晶粒流动处理器(nanocrystal flow processor)产生的直径为 $1\text{--}10\text{nm}$ 的小粒子,这是目前见到的报道中测量粒子大小的最小极限.对于气溶胶粒子中含有的有机化学成分的分析,瑞士的Olivier等^[10,11]研究的较多,他们用激光电离质谱技术采样测量了燃油机动车尾气和香烟燃烧产生的烟,除了普通的PAHs分子外,他们还发现了像菲类、生物碱类以及氧化的多环芳香烃类(OPAHs)化合物等许多有机大分子的存在.

以上介绍的是国外一些研究小组在气溶胶研究方面所做的工作,在我国,目前用于监测大气气溶胶粒子粒径大小等物理性质的仪器主要有激光雷达、光学粒子计数器等,而测量气溶胶粒子化学成分的方法主要是先采样,然后再通过一些化学分析方法对采集的样品进行测量,能够用于同时分析测量气溶胶粒子粒径大小和化学组成的仪器却尚未见报道.因此,我们计划开展这方面的研究工作,以填补国内的这一项空白,为监测大气气溶胶颗粒物对大气环境和人类健康的影响提供可以利用的手段和工具.

激光解吸附电离飞行时间质谱技术的缺点主要表现在有机化学成分的辨识与物质含量的量化上^[2].对于有机化学成分的辨识,由于激光解吸附电离时所使用的激光功率密度较高,因而有机物在电离时容易发生碎裂,在最终的质谱图上出现较多的碎片离子,从而给最初母体分子的识别带来困难.目前有人提出解决这一问题的办法,即采用两步(two-step)激光解吸附电离^[12]的方法:首先用一束波长较长的激光(如 $10.6\mu\text{m}$ 的 CO_2 激光)对气溶胶粒子进行解吸附作用,然后再用一束紫外激光将

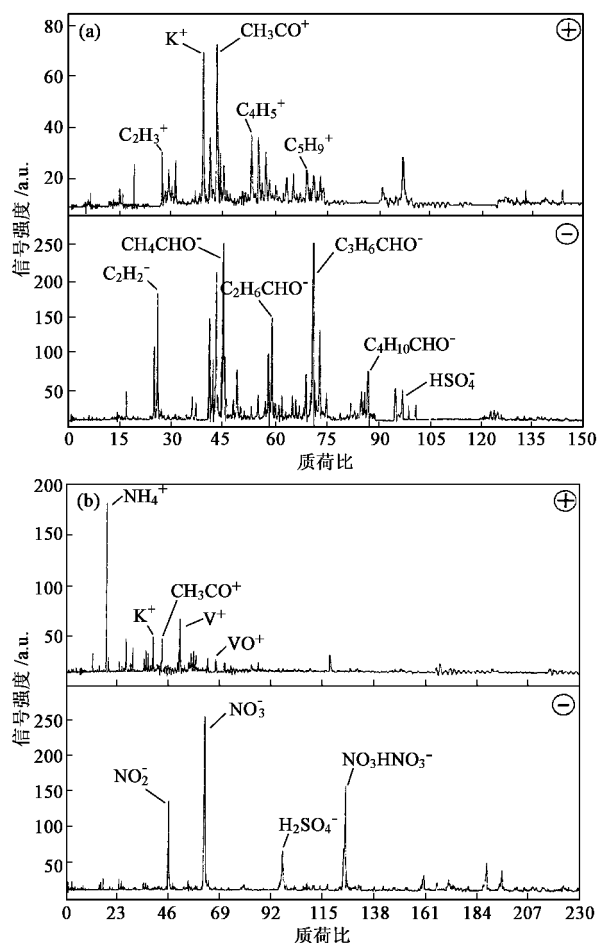


图2 气溶胶粒子的激光电离飞行时间质谱图^[6]

(a)木材燃烧产生的烟气的溶胶 (b)实际大气气溶胶(美国加州Riverside地区,1996)

其电离.由于这种方法将解吸附过程与电离过程分开进行,从而降低了对激光功率密度的要求,因此也大大降低了有机物分子在电离时发生碎裂的可能性.

4 结论

激光解吸附电离飞行时间质谱技术一出现就因其快速、高效电离且无需样品准备的特点使得它成为在线分析气溶胶粒子的理想工具,是当前应用最为广泛的实时测量气溶胶单粒子粒径大小和化学成分的技术.我们相信,随着激光解吸附电离飞行时间质谱技术的不断发展和完善,必将在气溶胶研究领域发挥越来越重要的作用.

参考文献

- [1] Prather K A, Nordmeyer T, Salt K. Anal. Chem., 1994, 66: 1403

- [2] Suess D T, Prather K A. Chem. Rev. ,1999 99 3007
- [3] Noble C A, Prather K A. Environ. Sci. Technol. ,1996 , 30 2667
- [4] Salt K, Noble C A, Prather K A. Anal. Chem. ,1996 68 : 230
- [5] Trimbom A, Hinz K P, Spengler B. Aerosol Sci. Technol. , 2000 33 191
- [6] Gard E, Mayer J E, Morrill B D *et al.* Anal. Chem. , 1997 69 4083
- [7] Liu D Y, Rutherford D, Kinsey M *et al.* Anal. Chem. , 1997 69 1808
- [8] Murphy D M, Thomson D S. Aerosol Sci. Technol. ,1995 , 22 237
- [9] Alvarez M M, Vezmar I, Whetten R L. J. Aerosol Sci. , 1998 29 115
- [10] Oliver P H, Bucheli T D, Zenobi R. Environ. Sci. Tech- nol. 2000 34 2178
- [11] Oliver P H, Bucheli T D, Zenobi R. Environ. Sci. Tech- nol. 2000 34 2184
- [12] Morrill B D, Ferguson D P, Prather K A. J. Am. Soc. Mass Spectrum ,1998 9 :1068

· 物理新闻与动态 ·

反铁磁铜氧化合物中的磁致形状记忆

$\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (以下称 LSCO) 是最早发现的高温超导体之一。当 $x \approx 0.15$ 时,它具有最高的超导转变温度, $T_c = 33\text{K}$ 。对于 $x < 0.02$ 的轻度掺杂,材料的低温相是反铁磁绝缘体。在室温以上时,层状化合物 LSCO 晶格具有四方对称性,当冷却样品通过特征温度 T_0 将发生从四方到正交的结构相变。此时,晶体发展出一种被称为孪晶的畴结构,被畴壁分开的相邻区域具有不同的晶轴取向。正交结构的晶格常数 $a = 0.5339\text{nm}$ $b = 0.5422\text{nm}$,两者相差约 1%。

为了探求高温超导机理, LSCO 曾被广泛深入地研究。由于在超导 LSCO 中根本不存在 41meV 反铁磁自旋涨落共振,“磁配对机制”似乎处于不利的地位。然而,“电-声子相互作用机制”同样也面临着许多困难。由此看来,有必要考虑上述两种机制的联合作用。

最近,来自日本电工中央研究院的 Lavrov 等,在 $\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$ 中观察到了强磁场感应的形状记忆效应。样品在室温下的磁化率极小,其幅值仅相当于塑料或纸。它的结构为什么能在磁场的作用下发生变化呢?一般认为,外加磁场对传导电子所施加的洛伦兹力将迫使后者在垂直于外场的平面内作回旋运动;同时,外场也将强迫固体中的自旋沿外场取向,但对于反铁磁体,外场对晶体结构的影响似乎应微乎其微。

从偏光显微镜图像可以看到, Lavrov 等所使用的样品具有规则的孪晶结构,就像是一大片底面为矩形的塔楼,楼高的方向与晶轴 c 方向相当。楼群中有一些以其较长的侧面(相当于晶体的 bc 面)朝向南方,而另一些则以其较长的侧面朝向西南方。结果,我们从南方看这楼群,它的侧面就像是一块巨大的“搓衣板”。

实验者在室温沿垂直于 c 轴的方向对样品施加 14T 的外场。他们发现,畴中的 b 轴被迫沿着外场取向,或者较短的 a 轴与较长的 b 轴互换,以致于(在适当的外场取向条件下)所有的畴壁均被移去,整个晶体变成了单畴状态。在外场撤除之后,这种单畴状态在长达 6 个月的期间内一直保持不变(在室温,或者样品被加热到 100°C)。此前, Lavrov 等曾利用单向加压同时缓慢冷却的方式,消除了 $\text{La}_{1.99}\text{Sr}_{0.01}\text{CuO}_4$ 晶体

中的孪晶多畴结构。这表明,外场和机械应力可感应出同样的形状记忆效应。

所谓形状记忆效应,最初是在 NiTi 合金中发现的。这一效应在材料联接、材料自适应以及自控伺服等方面有着广泛的应用。在金属管道的联接中,可先将具有记忆功能的外管冷却到 T_0 以下,并以机械的方式扩大管口。然后,将外管与内管套在一起,再将接头加热至 T_0 以上。由于 NiTi 合金“记住了”机械扩管以前的形状,两根管子之间的联接将十分紧密。

磁场感应的形状记忆效应,以往仅在强磁性合金中被看到过。此次, Lavrov 等在 LSCO 这样的弱磁性材料中,不仅实现了机械强迫形状记忆,而且实现了磁场强迫的记忆,按照传统的理论这是很难预见到的。在 14T 的外场撤除之后,实验者又测量了样品的基平面电阻率 ρ_{ab} 对于温度 T 的依赖关系。他们发现,所施加的外场方向不同,零场下的 $\rho_{ab} = \rho_{ab}(T)$ 行为也不同。这表明,不仅是晶体形状,材料的电阻特性也“记住了”曾经被施加的外场。

在 LSCO 样品中, Cu^{2+} 离子的 $3d$ 壳层感受到近邻离子所产生的强非均匀电场的作用,原先自由离子中轨道电子的 $2L+1$ 重简并能级被晶体电场劈裂。由此产生的磁晶各向异性能够部分地说明 Lavrov 等的新实验。系统的总能量包括磁晶各向异性、弹性能和磁弹能(磁致伸缩能)。总能量最小的状态由温度、机械应力、外场以及这些参量的变化历史决定。总之,新的实验结果提示人们,在铜氧化合物中,磁系统与晶格之间具有强烈的耦合。

参 考 文 献

- [1] Lavrov A N. Nature, 2002 418 385
- [2] 戴闻等. 物理 2002 31(4) 261[Dai W *et al.* Wuli(Physics) 2002 31(4) 261(in Chinese)]
- [3] 李荫远, 李国栋. 铁氧体物理学. 北京: 科学出版社, 1978 [Li Y Y, Li G D. Physics in Ferrites. Beijing: Science Press, 1978(in Chinese)]

(中国科学院理化技术研究所 戴闻)