



SPAMS05系列产品报告（一）

在线气溶胶质谱仪

单 位： 广州禾信分析仪器有限公司
 广州开发区开源大道11号 加速器A3三层
 昆山禾信质谱技术有限公司
 昆山市巴城镇学院路828号浦东软件园2号楼3层
联系方式： 13632233999
 020-82071906
 0512-57882231
日 期： 2011年9月

目 录

1 前言	3
2 SPAMS的原理与特点	4
3 SPAMS的主要性能指标	4
4 SPAMS的功能及应用领域	5
4.1 功能分析	5
4.2 应用领域	6
5 SPAMS在环境领域中的应用实例	6
5.1 应用背景	6
5.2 主要结果	7
5.3 结论	13

1. 前言

在线气溶胶质谱仪（Single Particle Aerosol Mass Spectrometer, 简称 SPAMS）是在国家863项目支持下，由广州禾信分析仪器有限公司联合国内多个研究单位共同开发、生产的，具有完全自主知识产权的高端质谱在线分析设备。

它融合了国内外最先进的单颗粒气溶胶在线检测技术以及飞行时间质谱分析的核心原理，无论仪器的技术指标、整机性能、外观设计、应用方法、售后以及客户软件定制服务、仪器功能定制服务等方面都具备进口仪器所无法比拟的优越特点。特别是在性能指标相同的前提下，能保证持续运行、现场维护、做外场实验并可以根据具体需要定制软件和新功能。

权威学术及应用单位多次开展了该仪器与进口同类商品仪器的比对实验，其在实验室、合作单位、世博期间大气监测、863珠三角大气超级监测站亚运联合实验等一系列应用中具有出色的表现，性能稳定可靠，数据完整，将在环保、工业生产、医药、国防等领域的基础研究和应用研究中发挥不可替代的作用。



图1 SPAMS05系列在线气溶胶质谱仪

2. SPAMS的原理与特点

利用空气动力学透镜作为颗粒物接口；利用双光束测径原理进行单颗粒气溶胶计数；利用飞行时间质谱原理进行化学成分的分子量鉴定；利用Art-2a方法进行颗粒物分类；实现了单颗粒气溶胶化学成分和粒径的同步检测，具有如下特点：

1. 基于单颗粒分析技术；
2. 颗粒物大小检测；
3. 颗粒物化学成分的多组分同时分析；
4. 实时在线检测技术，对颗粒物直接分析；减少样品采样、存贮、运输过程中的挥发和转化；
5. 没有挥发性组分的采样损失；
6. 强大的数据采集能力，每小时1 GB的有效信息；
7. 优越的抗振设计及稳定的机电系统，满足外场试验要求；
8. 85%以上配件国产，国内用户72小时内现场维护。

3. SPAMS的主要性能指标

1. 粒径检测范围：200 nm ~ 2000nm；
2. 颗粒粒径检测速度最高：20个/s；
3. 颗粒化学成分全成分检测速度：5谱/秒；
4. 总打击率：优于 30%；
5. 质谱分辨率：优于 500 FWHM；
6. 化学成分质量范围：1-400 amu；
7. 采用266 nm激光电离；



8. 气体进样标准流量：75 mL/min;

9. 体积：1200*780*1490 mm³;

10.重量：300 Kg。

备注：

- 1) 粒径范围可以根据具体需要进行调整，实现100 nm至5000 nm颗粒物的检测；
- 2) 质谱检测范围与电离方式有关，如果做生物气溶胶可以达到2000分子量；
- 3) 打击率最高可达50%；
- 4) 每秒可以得到5个颗粒物质谱图；每分钟可以得到较好的平均质谱图；每半小时可以得到变化趋势图。

4. SPAMS的功能及应用领域

4.1 功能

1. 颗粒分类：可以分别根据颗粒物质谱特征进行化学组成表征、颗粒物的空气动力学直径对颗粒物进行分类；也可以同时对颗粒的大小与颗粒化学成分组合进行分类；建立主要化学成分和颗粒粒径之间的对应关系；

2. 数浓度变化：分析颗粒物数浓度随时间的变化；可以分别分析在检测范围内，不同颗粒直径范围的数浓度随时间变化；

3. 化学成分分析及随时间变化：分析某种化学成分随时间的变化，根据其变化趋势可以准确反映出某一时间内发生的特殊变化；特别重要的是可实现颗粒物中重金属的实时在线分析，是目前不可替代的方法。

4. 源解析：根据颗粒物的分类及时间变化，判断其可能的来源；

5. 颗粒物的演变过程及机理研究：根据不同颗粒物随时间的演变趋势，以推断可能的形成机理；

6. 揭示气溶胶的瞬时变化。

4.2 应用领域

1. 环境监测：污染物的在线监测、污染源解析、气溶胶在大气中的混合和转化、特殊污染天气监测及机理研究（灰霾形成机制、沙尘暴长程迁移等）、重金属的在线监测；
2. 气候变化：气溶胶浓度、粒径、光学特性对区域气候的影响；
3. 国防军备：化学战剂在线监测，核工业过程中放射性元素检测；
4. 工业生产：民用核设施安全监控、发动机排放测量、烟草行业中颗粒物分析；
5. 医药领域：气溶胶药物-释放研究、吸入毒理学研究。

5. SPAMS在环境领域中的应用实例

5.1 应用背景

时间：2010/11/16-2010/12/1，连续16天；

地点：广东省江门市鹤山市桃源镇花果山大气环境超级监测站；

目的：亚运期间的空气质量监测、与其它在线仪器进行比对；

合作：与安光所、北京大学、中科院大气物理所、广东省环境监测站等单位共同实验；

进样方式：从屋顶直接进样，约3米不锈钢管；

数据量：具有粒径信息的颗粒物6,595,759颗（0.2-1.5 μm ），同时具有粒径信息和质谱信息的1,776,074颗。



图2 SPAMS仪器在鹤山实验现场

5.2 主要结果

1. 颗粒物数浓度随时间变化

图3是SPAMS采集的颗粒物数浓度随时间变化与大气采样器（Adersen）采集的PM1.0的数据进行对比，可以看出两者的变化趋势有较好的相关性。

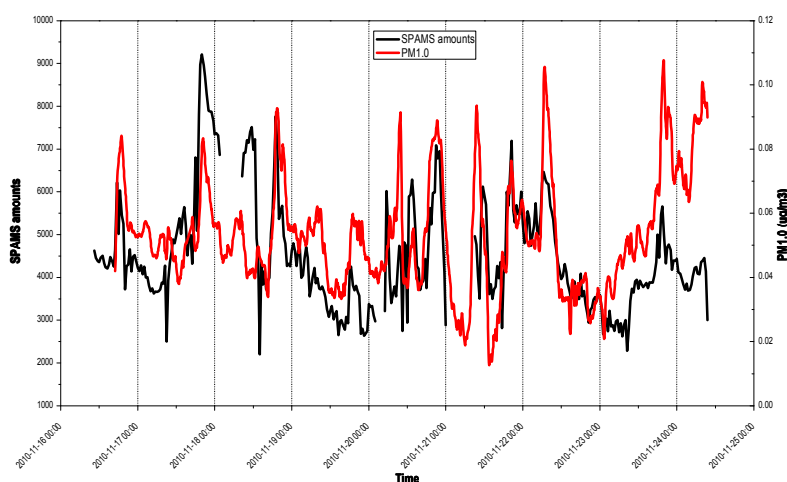


图3 SPAMS检测的粒径小于1.5 μm 的颗粒物与离线采集的PM1.0对比结果

2. 主要污染物的质谱特征

一般根据质谱图的特征，可以简单地把颗粒物分为主要的几大类，例如本次试验中主要分为八大类：

含碳颗粒物（Carbon），包括元素碳，颗粒物的特征为：正谱图中典型离子为 $^{39}\text{K}^+$ ，负谱图中主要为含间隔12的元素碳链峰 C_n^- ；有机碳：正离子谱图中 C_1^+ ， $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ ， $^{36}\text{C}_3^+$ ， $^{37}\text{C}_3\text{H}^+$ ， $^{43}\text{CH}_3\text{CO}^+/\text{CHNO}^+$ ，负谱图中还有硝酸($^{62}\text{NO}_3^-$ 和 $^{46}\text{NO}_2^-$)和硫酸($^{97}\text{HSO}_4^-$ ， $^{96}\text{SO}_4^{2-}$ ， $^{80}\text{SO}_3^{2-}$)；

生物质燃烧颗粒物（Biomass burning）的典型质谱峰为： $^{39}\text{K}^+$ ， $^{113}\text{KCl}^+$ ， $^{115}\text{KCl}^+$ 以及正谱图中一些含碳化合物；

重金属颗粒物（Metal）：以重金属离子峰 Fe^+ ， Cu^+ ， Ba^+ ， Pb^+ 等为主；

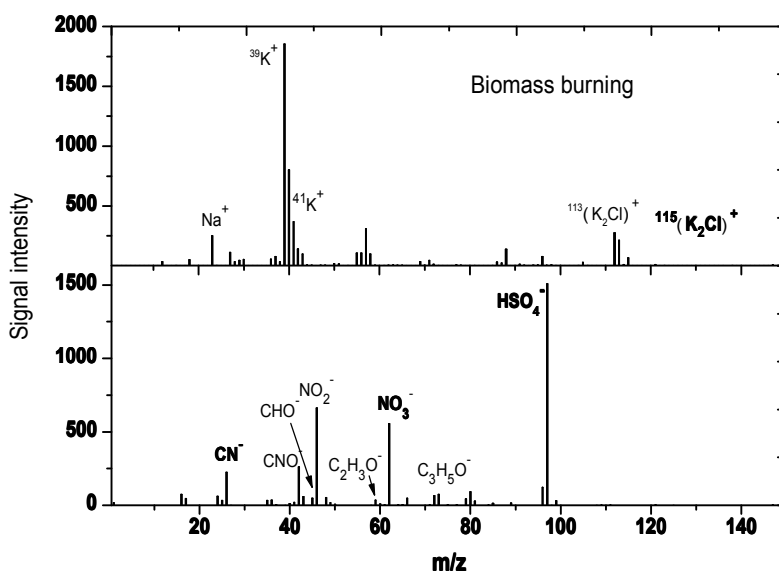
矿尘颗粒物（Dust）：以 Ca^+ 或 Al^+ ， Mg^+ ， Fe^+ 等为主；

海盐颗粒物（Sea salt）：含有 Na^+ ， Cl^- ， Na_2Cl^+ 离子；

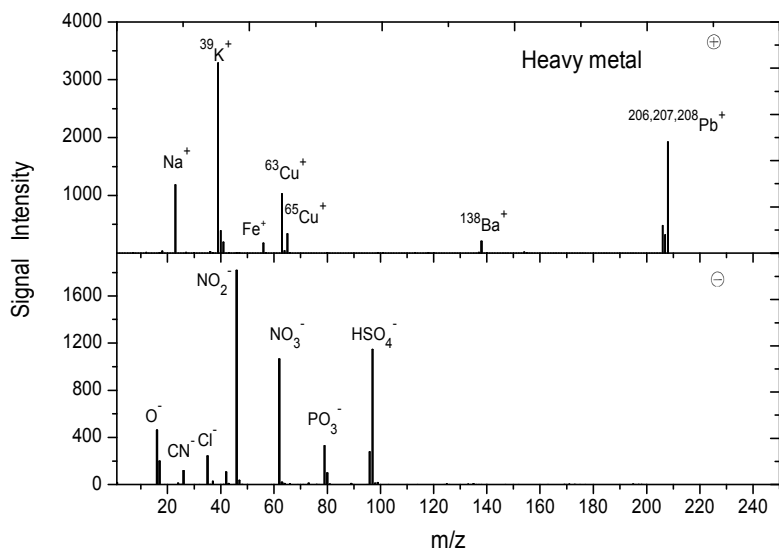
富钾颗粒物（Krich）：正离子只有很强的 K^+ 信号；

含钠钾颗粒物（NaK）：正离子中含有很强的 Na^+ ， K^+ 信号。

如图4所示为其中两类的平均质谱图。



(a) 生物质燃烧颗粒物质谱，典型峰： $^{39}\text{K}^+$ ， $^{113}\text{KCl}^+$ ， $^{115}\text{KCl}^+$ ， $^{26}\text{CN}^-$



(b) 重金属颗粒物质谱，典型峰为 Cu^+ ， Fe^+ ， Ba^+ ， Pb^+ 等

图4 两类颗粒物的特征质谱图

3. 主要污染物的来源解析

根据SPAMS质谱信息进行颗粒物的分类，可判断其在各种气溶胶数目之间所占的比例。如图5所示，在此次亚运联合监测项目中检测到的颗粒物中含量占前两位的依次是：含碳颗粒物（Carbon）生物质燃烧颗粒物（Biomass burning），两者的总贡献率超过87%，说明监测期间，鹤山市受碳质颗粒物及附近农村秸秆燃烧的季节性污染的影响较大。

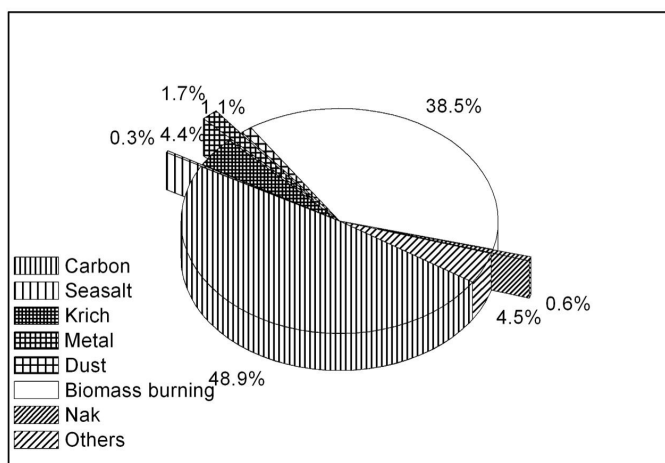


图5 八类主要颗粒物分配图

4. 颗粒物的粒径分布

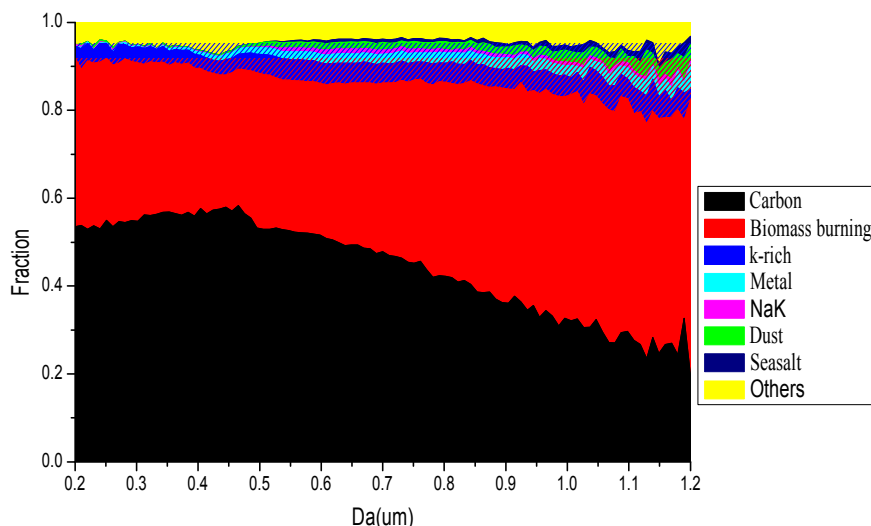


图6 八类主要颗粒物的粒径分布及相对比例

根据SPAMS的数据，不仅可以知道各类气溶胶数目的比例，而且可以给出各类气溶胶在不同直径范围里分别的比例。从图6可以明显看出：

(1) 含海盐颗粒物、含矿尘颗粒物及含重金属颗粒物主要集中在粒径 $>0.6 \mu\text{m}$ 范围内；

(2) 含碳颗粒物多数集中在 $<1.0 \mu\text{m}$ 范围内，生物质燃烧颗粒物范围较宽，且在大颗粒物上所占的比例最大，因此可以预见质量浓度也很高。

5. 各类气溶胶分布随时间的变化

如图7所示为八类主要污染物含量随时间变化趋势图，监测期间，生物质燃烧颗粒物的峰值每天基本出现在晚上6、7点左右，这可能与当地此段时间的秸秆燃烧有关。含重金属颗粒物21日突然出现增高趋势，这可能与突发性的工业排放有关？含矿尘颗粒物21日之后的含量增高，这可能是温湿度和风速的变化造成的影响。含海盐颗粒物在11月23、25及12月1日的突然增高，则可能跟当时的气团条件有关。其它各类颗粒物的变化不大，说明源排放较为稳定。

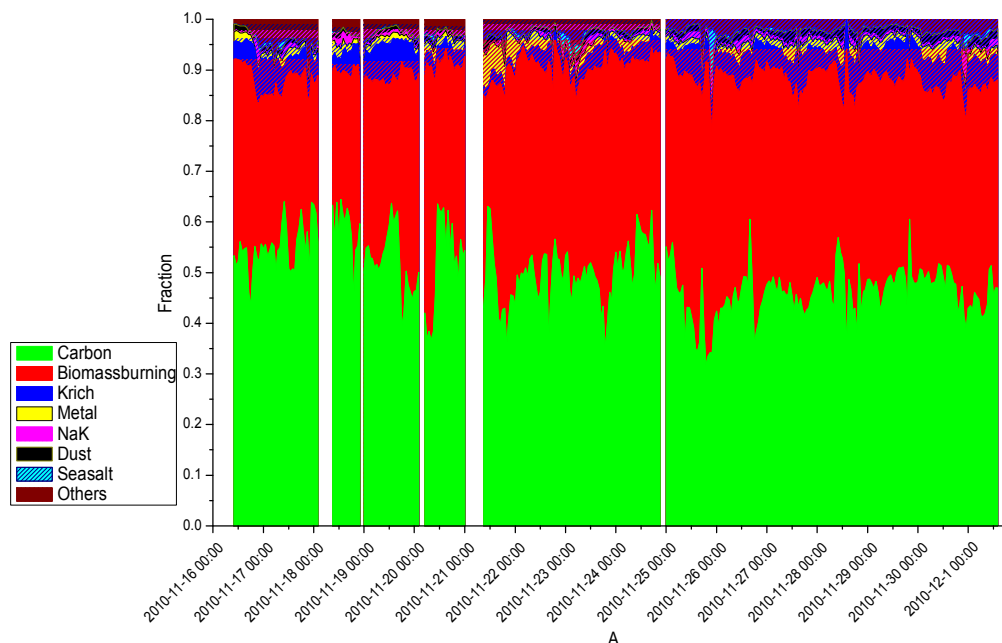


图7 八类主要颗粒物随时间变化趋势（空白部分为停止采集时间）

6. 重金属分析

SPAMS对于重金属的检测具有独特的优势，图8分别为SPAMS在监测期间检测到的含Pb, Zn, Cu, Ba颗粒物的数浓度变化趋势图（11/21-12/1）。

从中可以看出：

- （1）可以看出重金属的数浓度不高；
- （2）含Pb，Zn颗粒物的数浓度随时间变化趋势基本一致，表明二者可能同属一个污染源；
- （3）含Cu颗粒物晚上多于白天，这是否与工厂夜间排放有关；
- （4）含Ba颗粒物除11/21中午和夜间出现峰值外，其它时间浓度变化不大且含量较低，说明本地的含Ba颗粒物主要来源于地面。

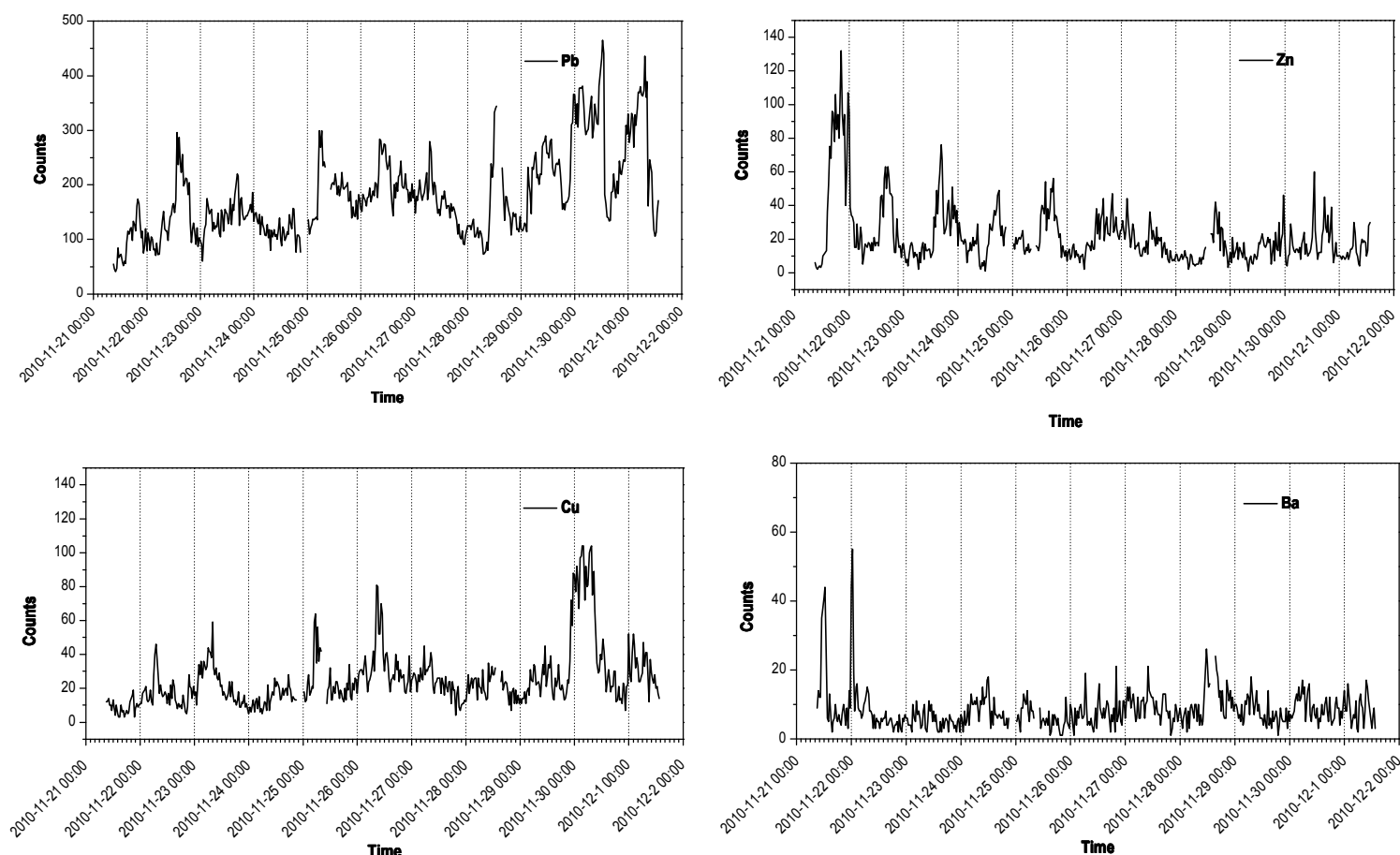


图8 含Pb, Zn, Cu, Ba颗粒物数浓度变化趋势图

7. SPAMS的定量分析能力

SPAMS除可实时提供颗粒物的粒径信息以及化学成分变化外, 还可提供颗粒物的定量化信息; 本次试验将SPAMS的资料与监测站点中北京大学商品仪器 (AMS, Aerodyne, 美国) 以及北京大学自主研发的GAC的数据进行趋势对比。图9中分别是 Cl^- , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ 与GAC或AMS的对比图 (AMS和GAC的数据选择遵循的原则是他们监测相对连续的时间)。

- (1) 可以看出, Cl^- 的浓度变化趋势SPAMS与GAC几乎完全一致。
- (2) NO_3^- 的浓度变化趋势SPAMS与GAC一致性也非常明显 (11/16-11/26日时段一致性尤为明显)。
- (3) 阳离子其中 Na^+ 与GAC进行了对比, NH_4^+ 与AMS的资料进行了

对比, 由图9可以看出两种不同仪器测定的 Na^+ , NH_4^+ 浓度变化一致性很好。

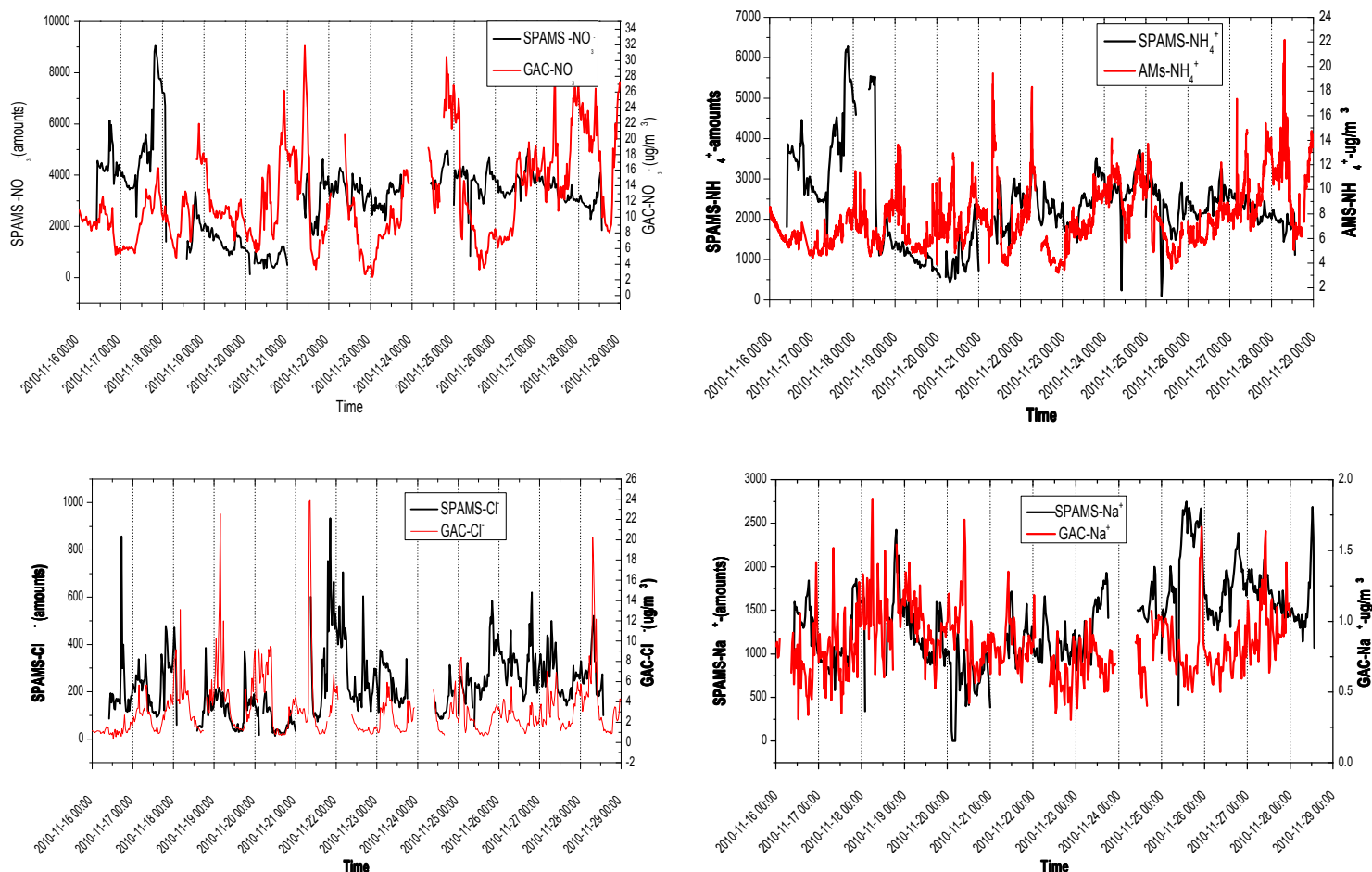


图9 Cl^- , NO_3^- , Na^+ , NH_4^+ 与GAC或AMS的浓度变化趋势对比

5.3 结论

SPAMS除了能完成其它多种仪器的如数浓度、成分分析外, 由于其实时、在线、单颗粒以及基于飞行时间质谱的快速监测功能, 信息量极其丰富, 实现了:

1. 多功能的统一, $n > n$ 个1相加的结果;
2. 减少了仪器操作复杂性、仪器种类; 避免各种仪器的系统误差, 增加了数据的协调性, 减少仪器校正过程;

3. 其中重金属的实时在线监测功能，其它多种仪器都无法完成；
4. 源分析的功能优势强。

另外，以广州科学城—广州地化所—广州科学城—上海复旦大学—浦东科技园—广州科学城—鹤山监测站—广州科学城—广州地化所的顺序，仪器分别在这些多达九个地点做了大量的现场和外场实验。每次开机均能正常工作，运输过程中经历了空运，城市间高速公路、城乡普通公路、临时铺设的泥石路等条件，实践证明，仪器具有良好的机电稳定性能。

本产品入选“十一五”国家重大科技成就展。

本产品得到以下政府科技项目资助：

国家科技部 “863项目”（ 2006AA06Z425/2009AA06Z405）

广东省科技厅 “广东省高新区发展引导专项计划项目”（2010A011300010）。