

运用单颗粒气溶胶质谱仪分析柴油车排放颗粒物

李磊¹ 谭国斌¹ 张莉¹ 傅忠² 粘慧青² 黄正旭³ 周振¹ 李梅^{*3}

¹ (上海大学环境污染与健康研究所, 上海 200444)

² (广州禾信分析仪器有限公司, 广州 510530)

³ (暨南大学大气环境安全与污染控制研究所, 广州 510632)

摘 要 单颗粒气溶胶质谱仪能够实时快速分析单个颗粒物的大小及化学组成, 不需要对样品进行任何的前处理, 避免了样品组分的变化。本研究利用自制单颗粒气溶胶质谱仪对柴油车排放颗粒物的单颗粒特征进行了分析。一方面分析了柴油车直接排放的新鲜颗粒物的特征, 另一方面将新鲜排放的颗粒收集在抽滤瓶中, 让其在大气中经历 15 h 老化之后再次进行检测。实验表明新鲜排放的颗粒粒径主要集中在 300 nm 以下, 主要为元素碳 (EC)、有机碳 (OC)、钙磷酸盐 (Ca-Phosphate)、钠钾及元素碳混合 (NaK-EC)、钾二次离子混合 (K-Secondary) 以及多环芳烃颗粒 (PAH)。老化之后的颗粒粒径分布较新排放的颗粒粒径明显增加, 主要为有机碳元素碳二次种类的混合 (OCEC-Secondary)、仅含有正离子的元素碳、K-Secondary、OC、NaK-EC、含金属离子 (Metal)。老化之后颗粒物结合了大量有机物及硝酸盐、硫酸盐、铵盐等二次离子。这一研究结果对国内的发动机制造、油品加工、催化剂性能研究以及环境颗粒物源解析等工作具有一定的参考意义。

关键词 质谱; 柴油车排放; 单颗粒; 粒径与成分

1 引 言

柴油车尾气排放常含有大量的黑碳、挥发性有机物以及多环芳烃, 对气候、环境以及人体健康都造成了重要影响。研究表明黑碳气溶胶对温室作用的贡献仅次于 CO_2 ^[1,2], 在中国, 柴油车尾气排放已成为最重要的黑碳排放源之一^[3]。毒理学实验研究表明, 长期吸入柴油车排放的颗粒物会引发肺部肿瘤^[4]。随着我国经济社会的快速发展, 物资运输更加频繁, 柴油车排放的细粒子的数量将进一步增加。针对我国大气颗粒物污染的严重现状, 环保部门制定了 PM_{2.5} 监测的新标准。然而该标准仅限于质量浓度要求, 对颗粒物的化学成分等并没有相应的要求。为控制 PM_{2.5}, 需要分析这些颗粒物的来源及化学组成。柴油车排放是 PM_{2.5} 的重要来源之一, 要正确评估柴油车颗粒物排放的影响, 进而制定合理有效的控制方案, 就必须要了解柴油机车排放的颗粒物的物理及化学特性。

传统的柴油车排放颗粒物的研究方法大多是先通过滤膜收集^[5], 随后用各种化学分析方法进行分析^[6]。这些方法属于离线分析技术, 时间分辨率较低, 颗粒物在收集分析过程中会发生物、化特质的改变。单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS) 是一种从单个颗粒层面上分析颗粒物特性的新型分析技术, 能够检测单个颗粒物的粒径大小以及其对应的化学组成。该技术分析速度极快, 拥有极高的时间分辨率, 避免了样品特性的变化对监测结果的影响。因此单颗粒气溶胶质谱仪对于快速颗粒物表征具有重要的意义, 已有大量的文献报道了其在颗粒物排放源表征、环境颗粒物源解析、大气化学研究等方面的应用^[7,8]。

本研究利用 SPAMS 对柴油机车排放的细颗粒物的物化特性进行了考察。分析了柴油机车新鲜排放颗粒物和老化颗粒物在粒径分布和组成方面的差异, 总结了柴油车排放的颗粒物的特征。本研究对于汽车发动机制造、柴油油品加工、催化剂特性研究等有参考意义。颗粒物的指纹图谱信息对于环境大气中柴油车排放颗粒的源解析研究有重要的参考价值。

2013-06-05 收稿; 2013-08-07 接受

本文系上海高校教师产学研计划 (No. B. 60-B111-12-001) 以及中国科学院战略性先导科技专项 (NoXDB05040502) 的支持

* E-mail: limei2007@163.com

2 实验部分

2.1 实验设备

实验用的柴油汽车为金龙 32 座客车,排量 2.0 L,车辆使用时间为 1 年,使用燃料为 0#柴油。

实验使用的 SPAMS 为广州禾信分析仪器有限公司生产(型号 SPAMS0515,检测范围 200 ~ 2000 nm)。本实验中对 SPAMS0515 的光散射信号进行了滤波放大处理,提高了超细粒子检测极限,最小可检测 100 nm 以下。SPAMS 的具体原理可参考文献[9]。简言之,颗粒物随着气体经临界小孔进入仪器内部真空,随后被空气动力学透镜形成准直的颗粒束。在离开透镜的出口时,颗粒物经气体超声膨胀之后获得与粒径大小相关的飞行速度。两束连续激光用来测定颗粒物的速度。颗粒物到达离子源中心处时,一束紫外激光脉冲将其电离,产生的正负离子经双极飞行时间质谱仪进行分析检测。

2.2 实验条件

实验装置示意图如图 1 所示。分别对车辆排放的颗粒物在两种不同状态下的情况进行了分析,一是车辆启动之后排放的尾气直接经过不锈钢管连接到 SPAMS 的进样口和一个 10 L 抽滤瓶。二是将抽滤瓶的瓶口用滤膜封住,保持外界大气与抽滤瓶内样品的接触并阻止大气颗粒物的进入,老化 15 h 之后再连接 SPAMS 进行分析。

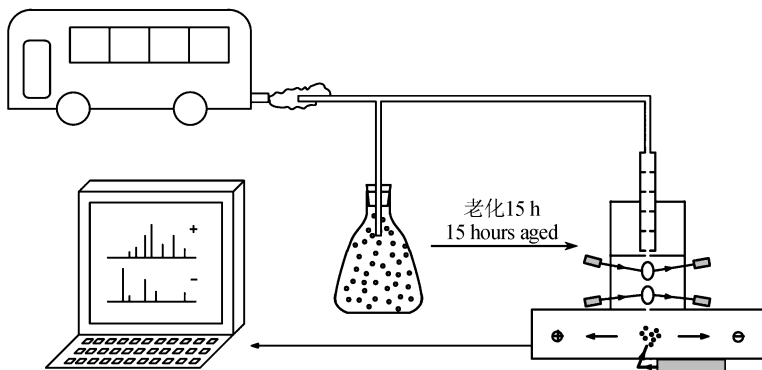


图 1 实验检测装置示意图

Fig. 1 Schematic of experiment detection device

3 结果与讨论

3.1 颗粒物粒径分布

在新鲜和老化状态下,SPAMS 检测到含有粒径信息的颗粒物分别为 18007 以及 88213 个,其中分别有 5771 以及 28548 个颗粒物获得了质谱信息。图 2 是两种状态下 SPAMS 分别检测的颗粒物的粒径分布情况。其中灰色部分表示仅有粒径信息的颗粒,黑色部分表示既有粒径信息又有质谱信息的颗粒。可以看出,新鲜的柴油车排放颗粒的粒径主要集中在 300 nm 以下,这与文献报道的结果一致^[10]。而老化之后的颗粒粒径分布明显较新鲜排放的要偏大,300 nm 以下的颗粒数量比例明显下降,SPAMS 检测到的峰值出现在 400 nm 左右。这反映了新鲜排放的颗粒物在大气中经历了老化过程之后颗粒物粒径增大。

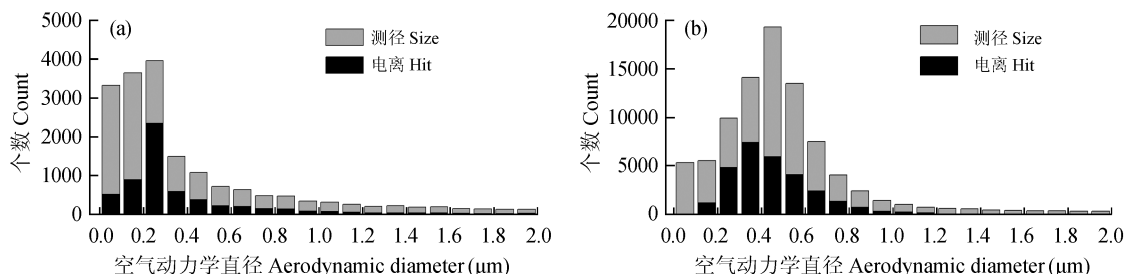


图 2 新鲜(a)和老化(b)的颗粒物的粒径分布

Fig. 2 Sizedistribution of particles during fresh (a) and aged (b) conditions

3.2 化学组成对比

由新鲜排放颗粒与老化颗粒的平均质谱图(图 3)可见,新鲜颗粒质谱图中主要为碳簇离子以及少量的硫酸盐,老化的颗粒质谱中主要为碳簇离子、有机碎片离子以及大量的二次离子。其中内插图的上半部分代表老化之后增加的信息,下半部分代表老化之后减少的信息。可以很明显地看出,老化之后的

颗粒中碳簇离子的相对信号强度大幅下降,而 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 以及有机碎片离子的相对信号强度上升。研究表明,新鲜排放的黑碳颗粒在大气中会迅速与硫酸盐、铵盐、有机物、硝酸盐以及水作用形成一种包裹状的核-壳结构^[11]。由图3可见, NONO_3 的峰强度增加幅度最高,如表1所示含有硝酸盐颗粒的比

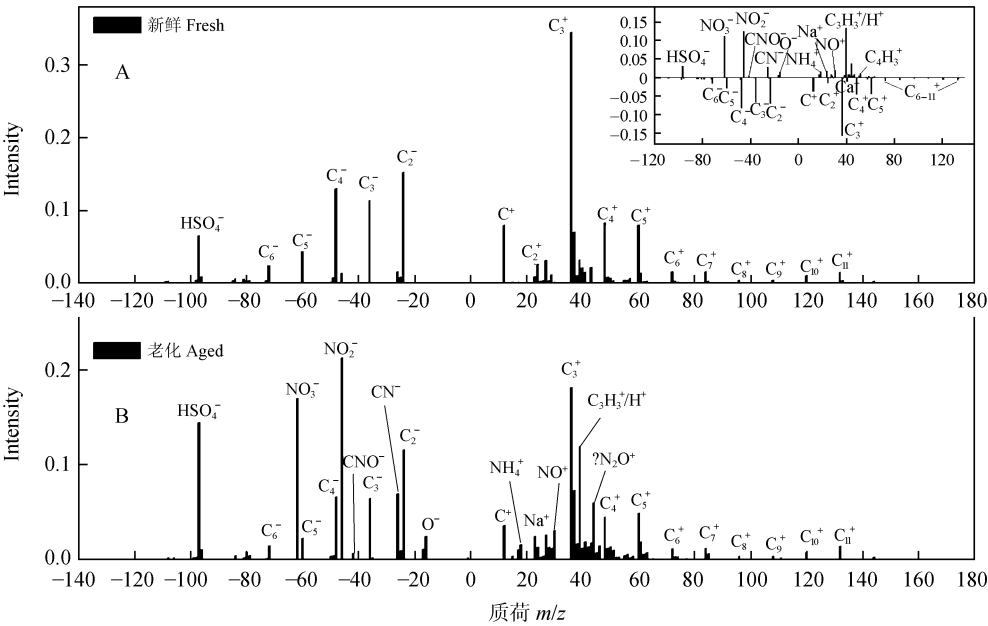


图3 新鲜排放颗粒(A)与老化颗粒(B)的平均质谱图,内插图是老化与新鲜颗粒的平均谱图的差值图

Fig. 3 Average mass spectrum of fresh (A) and aged particles (B), insert figure shows the subtraction spectrum between aged and fresh particles

例从6%上升到61%。 NH_{4+} 的变化幅度也从8%上升到64%, SO_4^{2-} 的相对信号强度略有增加。

3.3 颗粒物分类

利用共振神经网络算法分别对新鲜和老化的颗粒物进行分类^[12],根据这些类别之间的相似性进一步人工合并成6大类。图4分别是最终得到的新鲜和老化颗粒物类别的组成饼图。由图4可见,(新鲜排放的颗粒主要可以分成元素碳(EC)、有机碳(OC)、钙磷酸盐(Ca-Phosphate)、钠钾及元素碳混合(NaK-EC)、钾二次离子混合(K-Secondary)以及多环芳烃颗粒(PAH)。老化之后的颗粒主要为有机碳元素碳二次种类的混合(OCEC-Secondary)、仅含有正离子的元素碳、K-Secondary、OC、NaK-EC、含金属离子(Metal)。图5是新鲜和老化的颗粒各主要类别的平均谱图。

3.4 新鲜排放的颗粒物

EC颗粒在新鲜排放的颗粒物中的比例达到85%,其正负质谱图主要包含碳簇离子峰,质谱特征非常明显。这些纯的碳粒子主要是由于燃料的不完全燃烧造成的。EC颗粒负谱图中硫酸盐的信号较强,约有55%的新鲜EC颗粒中含有硫酸盐,而仅有1%的颗粒含有硝酸盐。Shields等^[13]分析了美国柴油机燃烧排放的颗粒物,最主要的颗粒物类别也是EC,但混合有大量的钙,环境颗粒物源解析中也常常以含钙的EC作为柴油车尾气排放的主要标志^[14]。这与本研究的结果差异较大,这可能是由于燃料的

表1 新鲜和老化状态下颗粒物检测结果
Table 1 Detection results of fresh and aged particles

	新鲜排放 Fresh particles		老化颗粒 Aged particles	
	数目 Count	占电离颗粒比例 Fraction in hit (%)	数目 Count	占电离颗粒比例 Fraction in hit (%)
测径 Size	18007		88213	
电离 hit	5771	1	28548	1
铵盐 Ammonium	482	8.35	18353	64.29
硝酸盐 Nitrate	370	6.41	17497	61.29
硫酸盐 Sulfate	3205	55.54	15567	54.53
磷酸盐 Phosphate	239	4.14	222	0.78
锂 Li	17	0.29	374	1.31
钒 V	51	0.88	1152	4.04
锰 Mn	753	13.05	7073	24.78
碳 1 C1	4735	82.05	20286	71.06
碳 3 C3	5472	94.82	23700	83.02

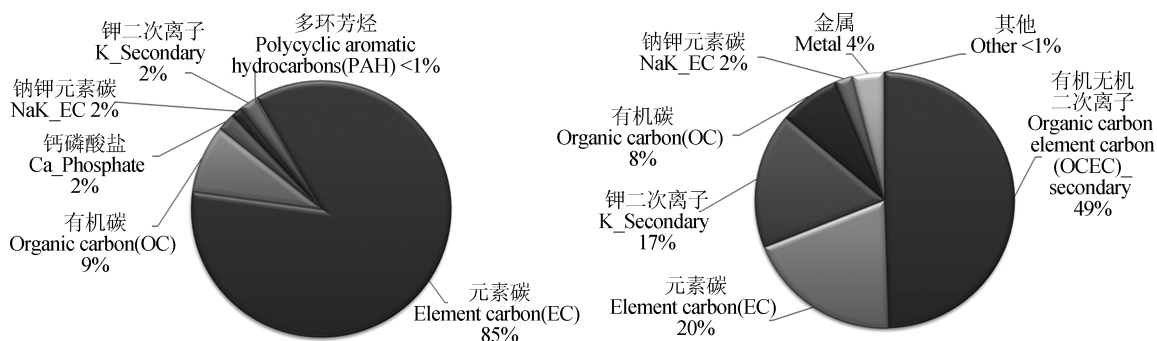


图 4 新鲜 (左) 和老化 (右) 颗粒分类之后的各类别组成比例

Fig. 4 Fractions of different particle types for fresh (left) and aged (right) particles

差异造成的,也说明美国地区的柴油车颗粒物源特征并不完全适合中国地区的颗粒物解析,仅靠含钙与磷酸盐来解析中国地区汽车尾气排放的 EC 颗粒将显著低估汽车尾气的贡献比例。OC 颗粒约占新鲜颗粒物的 9%,OC 正离子谱图中有很明显的有机颗粒的特征离子 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$, $^{37}\text{C}_3\text{H}^+$, $^{39}\text{C}_3\text{H}_3^+$, $^{43}\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ 。负谱图中也有一些碳簇离子峰以及硫酸盐的信号,但离子信号强度最大的则是硝酸盐。这与新鲜的 EC 颗粒相反,OC 中含有硝酸盐颗粒的比例为 37%。而含有硫酸盐的颗粒仅占 13%。这可能表明 EC 和 OC 颗粒在柴油燃烧过程中的形成过程以及硫酸盐和硝酸盐的作用机理不一致。

Ca-Phosphate 约占新鲜排放总颗粒的 2%。Ca-Phosphate 颗粒的正离子谱图中有很强的 $^{40}\text{Ca}^+$, $^{56}\text{CaO}^+$, $^{57}\text{CaOH}^+$ 的峰,还包含一些有机物的碎片峰以及 $^{23}\text{Na}^+$, $^{39}\text{K}^+$ 碱金属的离子峰。负离子中主要为 PO_4^{3-} ($^{63}\text{PO}_2^-$, $^{79}\text{PO}_3^-$)以及 NO_2^- ($^{46}\text{NO}_2^-$)的离子峰。某些钙盐是常见的柴油清净、分散添加剂^[15]。双烷基磷酸等是常用的柴油抗腐蚀剂。这类富钙磷酸盐颗粒也被认为是美国的柴油车排放尾气的一种特征颗粒^[13]。

第四类和第五类颗粒分别定义为 NaK-EC 和 K-Secondary。NaK-EC 是一类在环境大气中经常检测到的颗粒物^[8],其负谱图和纯 EC 颗粒的负谱图特征非常相似。正谱图中除了有很明显 $^{23}\text{Na}^+$ 和 $^{39}\text{K}^+$ 的离子峰以外,还含有少量的碳簇离子信号,以及 $^{56}\text{CaO}^+$ 和 $^{55}\text{Mn}^+$ 的离子峰。K-Secondary 颗粒谱图中的主要离子信息与 NaK-EC 颗粒相似,在峰的强度上有区别。但是 K-Secondary 负谱图中有较明显的酸根的信号,包括 SO_4^- , NO_2^- 以及 PO_4^{3-} ,而碳簇离子的信号则较弱。

最后一类颗粒物为多环芳烃(PAH),PAH 类气溶胶的质谱特征比较明显,正离子谱图中主要的分子碎片峰一般集中在 m/z 200 附近。

3.5 老化的颗粒物

老化之后的颗粒物最主要的类别为 OCEC-Secondary,此类颗粒占总老化颗粒的 49%(图 4)。与新鲜排放的 EC 颗粒相比,OCEC-Secondary 中硝酸盐、硫酸盐、铵盐以及有机碎片峰的信号显著增强。正离子谱图中 m/z 44 的峰很可能是老化之后形成的含氮有机物,如 $^{44}\text{N}_2\text{O}^+$ 或者是 $^{44}\text{CH}_2\text{NO}^+$ 。有研究表明新鲜排放的纯的 EC 颗粒经老化形成的 OCEC-Secondary 颗粒的吸光能力可超过新鲜排放的 EC 颗粒的 1.6 倍,因而对气候的影响效应更强^[11]。

老化的颗粒中检测出部分仅有正离子的 EC 颗粒,约占总老化颗粒的 20%。该类颗粒正谱图中主要为碳簇离子峰和少量 $^{27}\text{C}_2\text{H}_3^+$ 和 $^{39}\text{C}_3\text{H}_3^+$ 等有机碎片峰。在新鲜排放的颗粒物中仅含有正离子的 EC 颗粒比例远远低于老化的颗粒物。类似颗粒在之前的环境颗粒物研究中也有报道,但具体原因还不清楚。

K-Secondary 在老化颗粒中的比例为 17%,高于新鲜颗粒中的比例。由于激光对 K 的灵敏度非常高^[16],因而老化后的含 K 颗粒中 $^{39}\text{K}^+$ 所占的峰面积比例仍然很大,这可能造成了 K-Secondary 比例的上升。

老化的颗粒中 OC 颗粒以及 NaK-EC 颗粒的比例与其在新鲜排放的颗粒中的比例基本一致。与新鲜的 OC 颗粒相比,老化之后的 OC 颗粒中硫酸根信号显著增加。新鲜和老化的 NaK-EC 颗粒正负离子谱图的主要离子峰基本相同,最大的区别在于老化的 NaK-EC 颗粒负离子增加了二次硝酸盐的信息,反

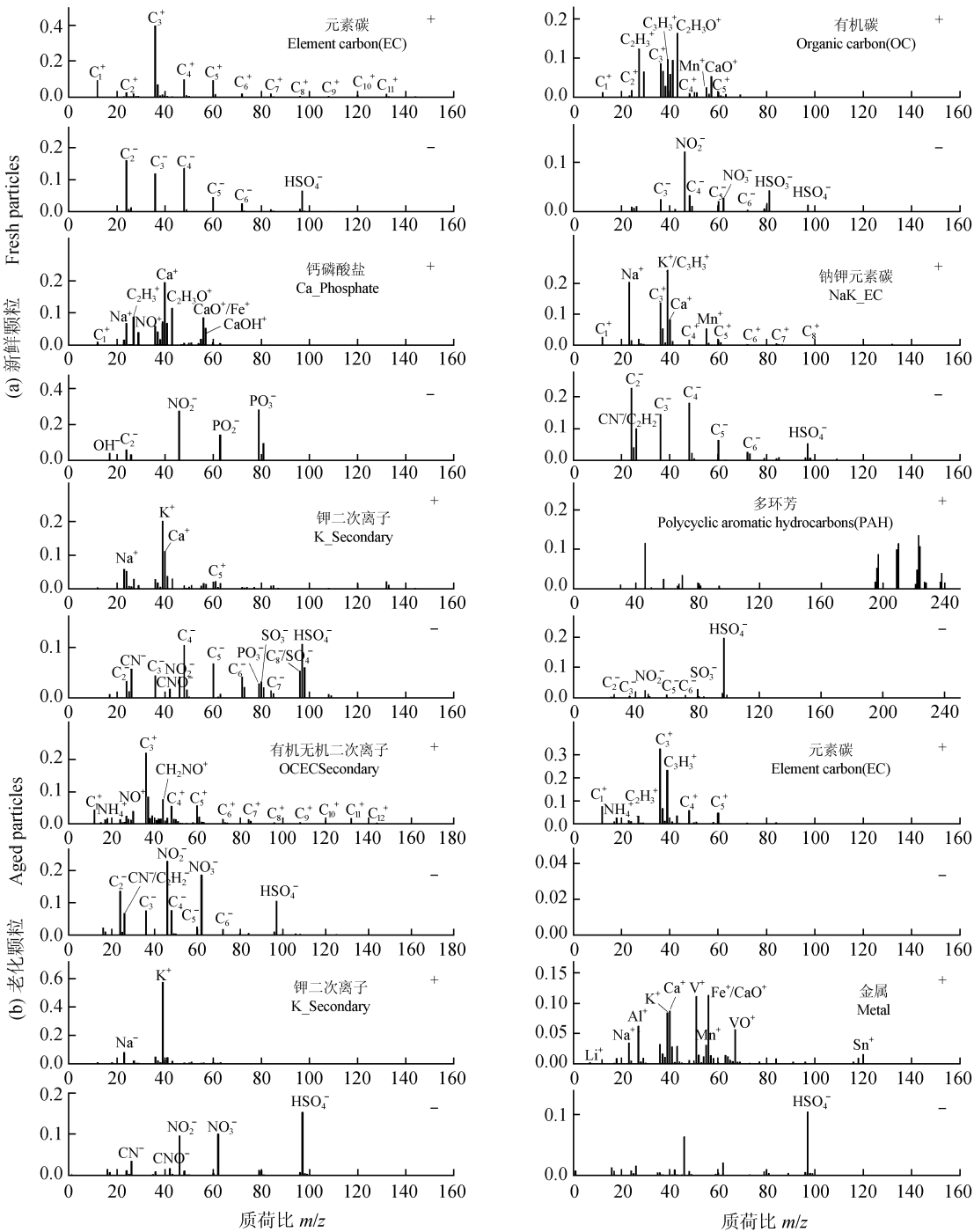


图5 新鲜(a)和老化(b)的颗粒物不同类别的平均谱图

Fig. 5 Average mass spectra of different particle types for fresh particles (a) and aged particles (b)

映了新鲜的颗粒经历了老化过程。

老化的颗粒物中还检测到了部分含有不同金属的单颗粒。包括 ${}^7\text{Li}^+$ ， ${}^{27}\text{Al}^+$ ， ${}^{51}\text{V}^+$ ， ${}^{55}\text{Mn}^+$ ， ${}^{56}\text{Fe}^+$ ， ${}^{52}\text{Cr}^+$ ， ${}^{63,65}\text{Cu}^+$ ， ${}^{64,66}\text{Zn}^+$ ， ${}^{90,92,94}\text{Zr}^+$ ， ${}^{116,120}\text{Sn}^+$ ， ${}^{98}\text{Mo}^+$ ， ${}^{138}\text{Ba}^+$ ， ${}^{208}\text{Pb}^+$ 。用离线法进行的柴油车源表征实验中,也检测到了类似组成的金属^[6]。柴油燃烧金属颗粒的来源主要包括柴油燃料本身含有,柴油燃料的添加剂组分以及机器的内部的机械磨损。值得注意的是,如表1所示,金属Mn在显现排放的颗粒物种的比例约为13%,说明金属Mn是柴油车一次排放颗粒物的重要特征。这也表明汽车尾气排放可能也是城市大气中金属颗粒的重要来源。

References

- 1 Jacobson M Z. *Geophys. Res. Lett.*, **2000**, 27(2): 217–220
- 2 Ramanathan V, Carmichael G. *Nature Geosci.*, **2008**, 1(4): 221–227
- 3 Wang R, Tao S, Wang W, Liu J, Shen H, Shen G, Wang B, Liu X, Li W, Huang Y, Zhang Y, Lu Y, Chen H, Chen Y, Wang C, Zhu D, Wang X, Li B, Liu W, Ma J. *Environ. Sci. Technol.*, **2012**, 46(14): 7595–7603
- 4 Iwai K, Higuchi K, Udagawa T, Ohtomo K, Kawabata Y. *Exp. Toxicol. Pathol.*, **1997**, 49(5): 393–401
- 5 SHI Xian-Feng, YAO Hui-Ying, LIU Bo, SUN Min-De, XU Hua-Wei, MI Yong, SHEN Hao. *Journal of Fudan University (Natural Science)*, **2001**, 40(4): 442–445
石贤峰, 姚惠英, 刘波, 孙民德, 徐华伟, 宓咏, 沈皓. *复旦学报(自然科学版)*, **2001**, 40(4): 442–445
- 6 WANG Lian-Ping, ZHU Zhao-Hui, ZHANG Rui, YU Hong-Gang. *Journal of Tong Ji University (Medical Science)*, **2002**, 23(3): 243–245
王连平, 朱朝晖, 张蕊, 郁宏刚. *同济大学学报(医学版)*, **2002**, 23(3): 243–245
- 7 Prather K A, Hatch C D, Grassian V. H. *Annual Review of Analytical Chemistry*, **2008**, 1: 485–514
- 8 XIA Zhu-Hong, KONG Xiang-He, FANG Li, ZHENG Hai-Yang, ZHANG Wei-Jun. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control*, **2002**, 3(3): 32–36
夏柱红, 孔祥和, 方黎, 郑海洋, 张为俊. *环境污染治理技术与设备*, **2002**, 3(3): 32–36
- 9 Li L, Huang Z X, Dong J, Li M, Gao W, Nian H Q, Fu Z, Zhang G, Bi X H, Cheng P, Zhou Z. *Int. J. Mass Spectrom.*, **2011**, 303(2-3): 118–124
- 10 Kim W S, Park Y H, Shin J Y, Lee D W, Lee S. *Anal Chem*, **1999**, 71(15): 3265–3272
- 11 Moffet R C, Prather K A. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2009**, 106(29): 11872–11877
- 12 Song X H, Hopke P K, Fergenson D P, Prather K A. *Anal Chem*, **1999**, 71(4): 860–865
- 13 Shields L G, Suess D T, Prather K A. *Atmos. Environ.*, **2007**, 41(18): 3841–3852
- 14 Healy R M, Sciare J, Poulain L, Kamili K, Merkel M, Müller T, Wiedensohler A, Eckhardt S, Stohl A, Sarda-Estéve R, McGillicuddy E, O'Connor I P, Sodeau J R, Wenger J C. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2011**, 11(11): 30333–30380
- 15 DU Jin-Shan, TONG Ling, YIN Gui-Li. *Tianjin Chemical Industry*, **2005**, 19(3): 39–41
杜金山, 佟玲, 尹桂丽. *天津化工*, **2005**, 19(3): 39–41
- 16 Gross D S, Galli M E, Silva P J, Prather K A. *Anal Chem.*, **2000**, 72(2): 416–422

Analysis of Diesel Exhaust Particles Using Single Particle Aerosol Mass Spectrometry

LI Lei¹, TAN Guo-Bin¹, ZHANG Li¹, FU Zhong², NIAN Hui-Qing²,
HUANG Zheng-Xu³, ZHOU Zhen¹, LI Mei^{*3}

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

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

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

Abstract Single particle mass spectrometer (SPAMS) can be used to determine the size and chemical compositions of single particles rapidly in real-time, while no need for sample pretreatment and avoiding the change of the sample components. In this study, homemade SPAMS was used to study the signatures of diesel exhaust particles. The fresh emitted particles were analyzed firstly. The fresh particles collected in the suction flask were then reanalyzed after 15-hour aging. Results showed that fresh emitted particles were mainly composed by elemental carbon (EC), organic carbon (OC), calcium phosphate (Ca-Phosphate), sodium and potassium mixing with elemental carbon (NaK-EC), potassium mixing with secondary (K-Secondary) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), with diameters concentrating in less than 300 nm. Aged particles had a broader size distribution than that of fresh particles and were composed by EC and OC mixing

with secondary species (OCEC-Secondary), EC containing only positive mass spectra, K-Secondary, OC, NaK-EC, metal containing (Metal) particles. Aged particles mix with secondary species including organics, nitrate, sulfate, ammonium in the atmosphere. This study has reference sense for domestic engine manufacture, oil processing, catalyst performance study and environmental particles apportionment.

Keywords Mass spectrometry; Diesel exhaust; Single particle; Size and composition

(Received 5 June 2013; accepted 20 August 2013)