用气溶胶飞行时间质谱实时探测甲苯光氧化产生的单个二次有机气溶胶粒子*

王振亚** 郝立庆 周留柱 郭晓勇 赵文武 方 黎 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 在烟雾腔内, 用紫外光照射甲苯、亚硝酸甲酯、一氧化氮和空气的混合物, 可以启动甲苯和羟基自由基(OH·)的光氧化反应和一系列的后续反应, 产生非挥发性和半挥发性有机化合物. 半挥发性有机化合物可以在气态和粒子态之间进行分配, 产生二次有机气溶胶粒子. 用自制的气溶胶飞行时间质谱仪, 快速、实时测量这些粒子的尺度、它们的分子成分和直径分布.

关键词 甲苯 光氧化 二次有机气溶胶 气溶胶飞行时间质谱仪

在城市上空的大气中, 芳香烃碳氢化合物主要来源于汽车尾气和工业生产的排放物, 是挥发性有机化合物的重要组成部分. 芳香烃碳氢化合物是城市空气污染物, 它们的光化学过程可以产生臭氧和二次有机气溶胶. 气溶胶粒子影响大气的能见度、云的形成和气候变化, 危害人类身体健康[1~3]. 大气层中的芳香烃碳氢化合物包括苯、甲苯、乙苯和二甲苯等, 其中, 甲苯是最重要的芳香烃化合物[4,5], 它们在都市二次有机气溶胶粒子形成过程中起到重要的支配作用[6].

近年来, 来源于甲苯光氧化的二次有机气溶胶粒子的形成机理研究[4,5,7~11]和探测方法研究[4,7,12~14]已经引起人们的注意. 甲苯的光化学氧化是由羟基自由基启动的. 在OH·-甲苯反应中, 主要分为两步过程: 提取反应和加成反应. 其中, 来自于甲基中H原子提取反应只占 10%, 而到芳香环上的OH·加成反应占绝大部分(大约 90%)[7]. OH·-甲苯反应以及它们的后续反应可以生成种类繁多的非挥发性和挥发性有机化合物. 半挥发性的有机化合物可以在气态和粒子态之间进行分配, 生成二次有机气溶胶粒子[4,7,9~11]. 二次气溶胶研究的一个重要内容就是测量单个气溶胶粒子的直径和化学成分, 并给出大量粒子的直径分布. 常规的方法是采用扫描电子移动光谱仪(scanning electrical mobility spectrometers, SEMS)测量粒子的直径, 配置凝结核计数器(condensation nuclei counter, CNC)测量粒子的数量[10]. 而采用气相色谱/质谱法分析二次有机气溶胶粒子的化学成分[7,10], 它利用过滤器收集二次有机气溶胶粒子, 用化学提

收稿日期: 2005-03-15; 接受日期: 2005-07-11
* 国家自然科学基金(批准号: 20477043)和中国科学院创新基金(批准号: KJCX2-SW-H08)资助项目
** E-mail: zyw@aiofm.ac.cn

取方法制备样品．正的化学电离气相色谱离子俘获质谱探测系统是近年来不断完善的探测二次有机气溶胶粒子的方法[4,12~14]．这个探测系统可以分析比较多的二次有机气溶胶粒子的化学组分，如含羟基、羰基和羧基官能团的组分以及多酮分子等．另外，作为一种辅助手段，傅立叶变换红外光谱技术(Fourier transform infrared spectroscope, FTIR)可以用来探测二次有机气溶胶粒子化学组分中的官能团．但是上述方法都是分别测量粒子的直径和化学成分，只能统计得到大量粒子的直径和化学组分，不能取得单个气溶胶粒子的信息．并且，气相色谱/质谱方法和化学电离气相色谱离子俘获质谱探测系统也存在一些缺陷：在样品收集过程中会引起二次反应或者半挥发性有机化合物的损失；在样品的化学提取和衍生过程中，消耗时间过长；不能实时测量气溶胶粒子的尺度和化学组分．

我们已经进行了二次有机气溶胶形成过程的理论研究[15]，也进行了各种实验条件，比如光照强度、光照时间以及各种反应物浓度等对二次有机气溶胶形成影响的实验研究[16]．本文主要介绍甲苯光氧化产生的二次有机气溶胶粒子的探测和分析．在实验中，采用自制的烟雾腔系统，利用亚硝酸甲酯光解产生的羟基自由基，启动甲苯的光氧化反应，模拟大气中二次有机气溶胶的形成过程，采用自制的气溶胶飞行时间质谱仪(aerosol time of flight mass spectrometer, ATOFMS)测量二次有机气溶胶粒子．用ATOFMS分析二次有机气溶胶的过程中，不需要制备样品，能够直接、实时和快速地测量气溶胶粒子，同时能够得到单个粒子的尺度和化学组分[17~19]，从而得到气溶胶粒子的直径分布图．从测量到的气溶胶粒子的质谱，得到气溶胶粒子各种化学成分，在此以前的测试方法并不具备这些优点．

1　实验部分

1.1　实验装置

甲苯的光氧化反应在我们自制的烟雾室内进行，详细的实验装置已在文献[16, 20]进行了叙述，在这里只作简单介绍．本实验装置由烟雾腔和配气管道组成．烟雾腔用石英管制成，容积为 23.3 L，表面积体积比为 22.4 m^{-1}．石英管的外边装有 16 只黑光灯，每只功率为 20 W，它所产生的辐射波长的范围为 300~420 nm．配气管道的体积为 0.84 L，上面安装一个精密压力计，指示范围为 10~5000 Pa，能够准确显示气体的压强．

空气压缩机产生的空气流经过 3 种过滤器：活性炭、硅胶和DFU®(Balston,USA)，依次除去空气中含有的碳氢化合物、水分和悬浮颗粒物后变为洁净的空气．在每次实验前，首先用洁净的空气吹扫烟雾腔 20 min．然后采用机械泵抽真空至 10^{-1} Pa左右．根据样品配制要求，用微量样品注射器将甲苯直接注射到烟雾腔内．根据配气装置的压力指示和反应物的浓度比，将亚硝酸甲酯和NO注入配气管道．最后，再由干净的空气将它们吹入烟雾腔内．在波长大于 300 nm的光源照射下，亚硝酸甲酯发生光解产生羟基自由基(OH·)[21]，它们反应过程如下：

$$CH_3ONO+h\nu(>300\ nm)\rightarrow CH_3O\cdot+NO\cdot \quad (1)$$

$$CH_3O\cdot+O_2\rightarrow HCHO+HO_2\cdot \quad (2)$$

$$HO_2\cdot+NO\cdot\rightarrow OH\cdot+NO_2\cdot \quad (3)$$

所有样品进样结束后，继续在烟雾腔内注入干净空气至一个大气压，打开黑光灯，开始光照反应．

1.2　产物探测

实验中，将亚硝酸甲酯(7249 μL/L)、甲苯(98.2 μL/L)、NO(2149 μL/L)和空气的混合物注入烟雾室中，用两只 20 W的黑光灯照射 1 h．然后，将ATOFMS的进样管道与烟雾室连接，测量和分析由甲苯的光氧化反应产生的二次有机气溶胶粒子．ATOFMS采用两种不同的飞行时间技术，一种用于测量粒子直径[22]，另一种用于测量组成粒子的化学组分[23]．ATOFMS由气溶胶进样系统、气溶胶粒子直径测量系统、计时系统、直线式飞行时间质谱仪系统、四倍频的Nd:YAG激光系统以及数据采集和处理系统等组成[14,17~19,22,23]．

在烟雾室中产生的二次有机气溶胶粒子，通过进样系统进入气溶胶粒子直径测量系统．在直径测量系统中，气溶胶粒子穿过两束连续的激光，产生的散射信号转变成电信号，传送到一个计时电路．用计

时电路可以得到测量粒子的飞行速度和空气动力学直径. 计算机数据采集和处理系统根据气溶胶粒子飞越两个散射光束之间的距离所用的时间, 求出被测粒子的直径. 根据气溶胶粒子的飞行速度和第二个散射激光光束到气溶胶粒子电离中心的距离可以求出气溶胶粒子飞越这段距离所用的时间, 根据这个时间可以确定触发脉冲式的 Nd:YAG 激光器的闪光灯和调-Q开关的时间, 产生高功率的紫外激光脉冲, 使气溶胶粒子发生脱吸附/电离. 此后, 不同质/荷比的离子进入直线式飞行时间质谱仪, 计算机通过飞行时间数据采集器, 读取飞行时间, 进行质谱数据采集. 与此同时, 计算机发出主动复位信号, 让计时电路为跟踪下一个气溶胶粒子和确定电离激光器的触发时间进行准备.

2 结果和讨论

根据 ATOFMS 的粒子直径测量系统、计时电路和激光脱吸附/电离装置的设计原理, 它们的飞行时间质谱只能来源于进行过直径测量的气溶胶粒子. 用我们自制的 ATOFMS 可以测量气溶胶粒子的直径、化学成分和直径分布.

2.1 单粒子的直径和化学成分

图 1(a)~(f)给出了采用 ATOFMS 测量到的 6 个单个二次有机气溶胶粒子的飞行时间质谱图和它们的直径大小. 这 6 个粒子是从大量的气溶胶粒子中挑选出来的. 可以看到: 每一个气溶胶粒子对应于一个质谱图, 每一个质谱都含有不同的质量与电荷比(*m/z*), 每个 *m/z* 又可能对应于不同的化学物质; 每个气溶剂粒子的空气动力学直径也不相同. 上述结果说明: 每个气溶胶粒子的直径和化学成分可能不同.

2.2 直径分布图

图 2 给出了 ATOFMS 测量的由甲苯光氧化产生的气溶胶粒子的直径分布图. 它是大量单个二次有机气溶胶粒子直径的统计分布图. 可以看出甲苯光氧化产生的气溶胶粒子的最小直径为 0.5 μm , 最大直径为 6.5 μm, 而大部分气溶胶粒子的直径分布在 1.1~2.5 μm 之间.

2.3 产物的化学成分

用ATOFMS测量空气中的气溶胶粒子的直径和化学组分时, 每种化学组分的质量与电荷比的误差可以为±0.5[24,25]. 根据图 1 以及其他大量的单个气溶胶粒子的质谱图, 可以总结分析出有机气溶胶粒子的化学组分. 现在, 把部分质谱峰的*m/z*的数据列举如下: 36, 38, 40, 42, 48, 52, 54, 60, 64, 66, 68, 72, 74, 78, 84, 88, 90, 92, 103, 104, 105, 106, 118, 119, 120, 121, 122, 134, 199 和 202 等. 这些不同*m/z*的物质都对应着不同的化合物分子. 其中, 我们把*m/z*=36, 38, 40, 48, 52, 54 和 66 分别指认为C_3, C_3H_2, C_3H_4, C_4, C_4H_4, C_4H_6 和C_5H_6 碳氢化合物的碎片分子; *m/z*=42 指认为乙烯酮(C_2H_2O)[26]; *m/z*=60 为乙醇醛($C_2H_4O_2$)[13]; *m/z*=64 指认为呋喃(C_4O)[4], 而*m/z* = 68 指认为四氢呋喃(C_4H_4O)[26,27]; *m/z* =72 为甲基乙二醛($C_3H_4O_2$)[4]; *m/z* = 74 指认为乙醛酸($C_2H_2O_3$)和羟基丙酮($C_3H_6O_2$)[4,13]; *m/z* = 78 可为苯(C_6H_6); *m/z* =84 指认为 1,4-二氧代-2-丁烯($C_4H_4O_2$)[4]; *m/z* =88 为 2-羟基-1,3-丙二醛和 2-氧代丙酸($C_3H_4O_3$)[4,12,13]; *m/z*=90 指认为乙二酸($C_2H_2O_4$)[28]; 图中最强的信号*m/z* =92 应为母体分子甲苯($C_6H_5CH_3$); *m/z* =104 可以指认为 2-羟基-3-氧代丙酸和丙二酸($C_3H_4O_4$)[13,28,29]; 而*m/z* =106 指认为苯甲醛(C_7H_6O)[4,7]; *m/z* =118 为正丁二酸($C_4H_6O_4$)[28,29]; *m/z* =120 则可以为间-甲基-苯甲醛(其他两种同分异构体)和苯甲酮(C_8H_8O)[13,26]; *m/z* = 121 为过氧乙酰硝酸酯(PAN, $C_2H_3O_5N$)[4]; *m/z* =122 可以为苯甲酸、2-甲基-苯醌和 2-羟基-苯甲醛(其他两种同分异构体)($C_7H_6O_2$)[4,7]; *m/z* =123 为硝基苯($C_6H_5NO_2$)[26]; *m/z* =134 可以指认为 2,3-二羟基-4-氧代-丁酸($C_4H_6O_5$)[13]. *m/z* =119, 199 和 202 表示了一些未能指认的化合物. 上述分子是我们根据甲苯光氧化可能的反应通道和一些文献结果, 进行指认的部分氧化产物. 这些结果表明: 用ATOFMS探测到的分子中, 有些来自于甲苯的H-提取反应, 有些来自于OH·与甲苯加成反应及其后续反应. 这些化学成分又可以分为芳香环保留的产物(如苯甲醛和苯甲酸)、非芳香环保留的产物(呋喃和四氢呋喃), 以及环断裂的含羰基产物(甲基乙二醛和 1,4-二氧代-2-丁烯). 在我们的实验中, 所探测到的大部分化学成分与参考

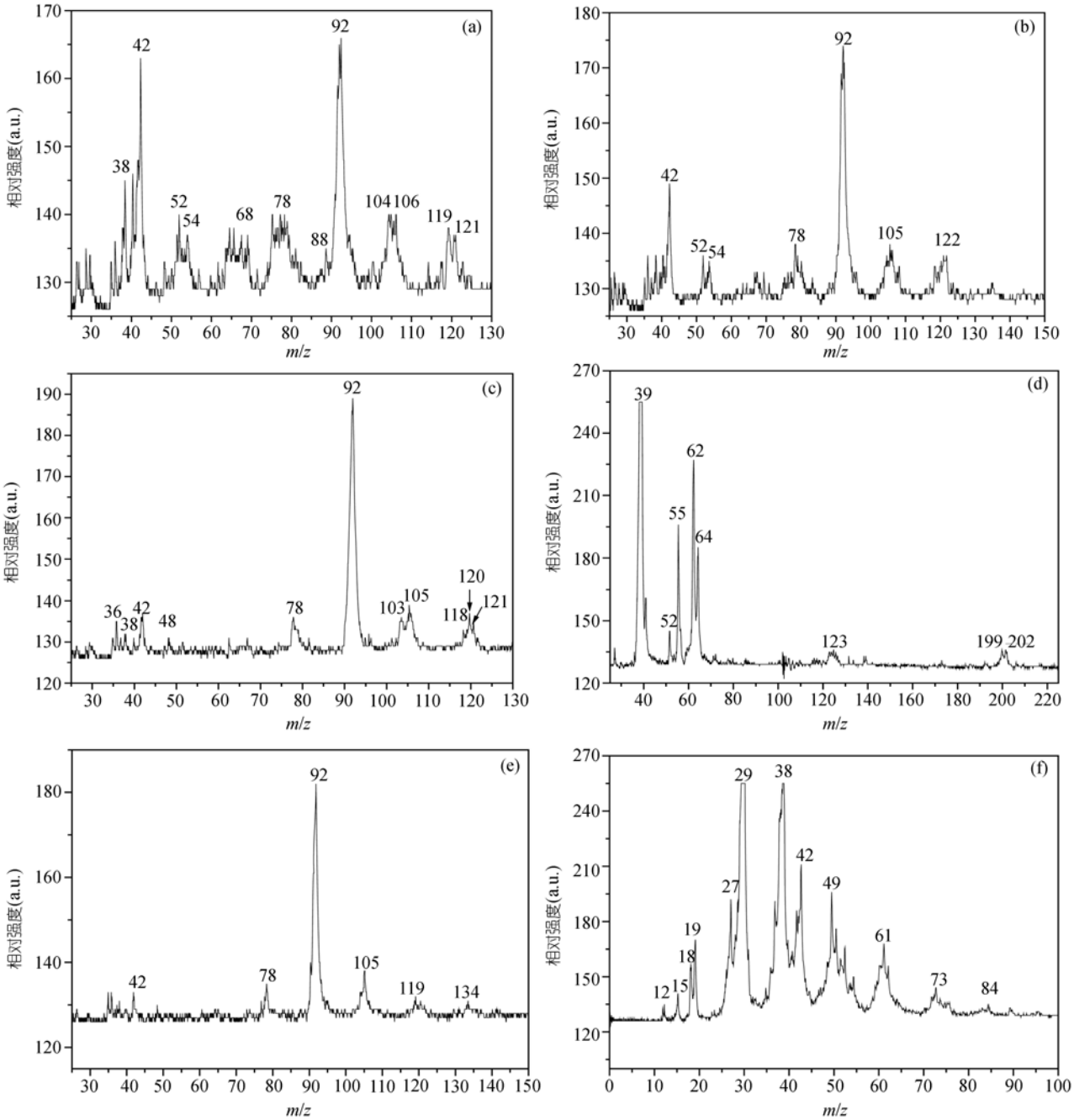

图 1　SOA 单个粒子的质谱图

空气动力学直径分别为: (a) 0.724 μm, (b) 1.982 μm, (c) 1.844 μm, (d) 1.597 μm, (e) 2.130 μm, (f) 1.982 μm

文献[4,7,12~14]相同，然而，也有一些不同的化学成分．之所以产生这种结果，是因为我们采用了不同的探测方法．事实上，在大气环境中，所有这些化学组分是稳定的[26~29]，并且，在燃烧过程中，人们用激光多光子电离和飞行时间质谱技术已经探测到它们[26]．例如，四氢呋喃是一种持久性有机污染物，它的分子结构和特性已经被详细描述[27]；而在二次有机气溶胶的化学组分中，双羧酸(C_2~C_9)是主要的种类之

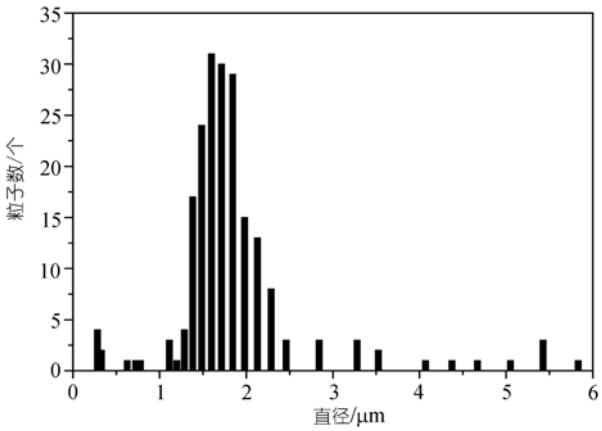

图 2 采用 ATOFMS 检测到的 SOA 粒子的直径分布

一[28]，它包括HOOC-R-COOH 功能团，此处R 是正烷基.

3 结论

采用烟雾腔模拟研究了大气中甲苯光氧化产生二次有机气溶胶的化学过程，采用实时测量气溶胶粒子直径和化学成分的气溶胶飞行时间质谱，测量了二次有机气溶胶粒子的直径分布和分子成分. 通过化学分析，得到醛、酮和羧酸等重要的甲苯光氧化产物，为讨论甲苯光氧化反应的机理提供了新的信息.

参 考 文 献

1 Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, et al. The atmospheric aerosol-forming potential of whole gasoline vapor. Science, 1997, 276: 96~99[DOI]

2 Kalberer M, Paulsen D, Sax M, et al. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. Science, 2004, 303: 1659~1662[DOI]

3 Zhang R Y, Suh I, Zhao J, et al. Atmospheric new particle formation enhanced by organic acids. Science, 2004, 304: 1487~1490[DOI]

4 Jang M, Kamens R M. Characterization of secondary aerosol from the photooxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-proprene. Environ Sci Technol, 2001, 35: 3626~3639[DOI]

5 Suh I, Zhang R Y, Molina L T, et al. Oxidation mechnism of aromatic peroxy and bicylic radicals from OH-toluene reactions. J Am Chem Soc, 2003, 122: 12655~12665[DOI]

6 Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. Atmos Environ, 2000, 34: 2063~2101[DOI]

7 Forstner H J L, Flagan R C, Seinfeld J H. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition. Environ Sci Technol, 1997, 31: 1345~1350[DOI]

8 Suh I, Zhang D, Zhang R Y, et al. Theoretical study of OH addition reaction to toluene. Chem Phys Lett, 2002, 364: 454~462[DOI]

9 Sato K, Klotz B, Hatakeyama S, et al. Secondary organic aerosol formation during the photo-oxidation of toluene: Dependence on initial hydrocarbon concentration. B Chem Soc Japan, 2004, 77(4): 667~671[DOI]

10 Odum J R, Hoffmann T, Bowman F M, et al. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields. Environ Sci Technol, 1996, 30: 2580~2585[DOI]

11 Stroud C A, Makar P A, Michelangell D V, et al. Simulating organic aerosol formation during the photooxidation of toluene/NO_x mixtures: Comparing the equilibrium and kinetic assumption. Environ Sci Technol, 2004, 38: 1471~1479[DOI]

12 Edney O, Driscoll D J, Weathers W S, et al. Formation of polyketones in irradiated toluene/propylene/NO_x/air mixtures. Aerosol Sci Technol, 2001, 35: 998~1008[DOI]

13 Kleindienst E, Conver T S, McIver C D, et al. Determination of secondary organic aerosol products from the photooxidation of toluene and their implications in ambient $PM_{2.5}$. J Atmospheric Chemistry, 2004, 47: 79~100[DOI]

14 Jaoui M, Kleindienst T E, Lewandowski M, et al. Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development. Anal Chem, 2004, 76: 4765~4778[DOI]

15 王振亚，郝立庆，张为俊. 二次有机气溶胶形成的化学过程. 化学进展, 2005, 17(4): 732~739

16 Hao L Q, Wang Z Y, Huang M Q, et al. The size distribution of the secondary organic aerosol particles from the photooxidation of toluene. J Environ Sci-China, 2005, 17(6): in press

17 Gard E, Mayer J E, Morrical B D, et al. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: Design and perfermance of a portable ATOFMS. Anal Chem, 1997, 69: 4083~4091[DOI]

18 Silva P J, Prather K A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time of flight mass spectrometry. Anal Chem, 2000, 72: 3553~3562[DOI]

19 Su Y, Sipin M F, Furutani H, et al. Development and characterization of an aerosol time-of-flight mass spectrometer with increased detection efficiency. Anal Chem, 2004, 76: 721~719

20 聂劲松，秦 敏，杨 勇，等. 一种用于研究光化学反应烟雾腔的结构和性能. 原子与分子物理学报, 2002, 19(2): 186~190

21 Atkinson R, Carter W P L, Winer A M, et al. An experimental protocol for the determination of OH radical rate constants with organics using methyl nitrite photolysis as an OH radical source. J Air Pollution Control Association, 1981, 31: 1090~1092

22 夏柱红，方　黎，郑海洋，等．气溶胶单粒子粒径的实时测量方法研究．物理学报, 2004, 53(1): 320~324

23 夏柱红，方　黎，郑海洋，等．气溶胶单粒子化学成份的实时测量．分析化学, 2004, 32(7): 973~976

24 Liu D Y, Wenzel R J, Prather K A. Aerosol time of flight mass spectroscopy during the Atlanta Supersite Experiment: 1. Measurements. J Geophysical Research, 2003, 108, No. D7, SOS14: 1~16

25 Wenzel R J, Liu D Y, Edgerton E S, et al. Aerosol time of flight mass spectroscopy during the Atlanta Supersite Experiment: 2. Scaling procedures. J Geophysical Research, 2003, 108, No. D7, SOS15: 1~8

26 Grotheer H H, Nomayo M, Pokorny H, et al. Wavelength-resolved REMPI mass spectrometry for the monitoring of toxic incineration trace gases spectroscopic data and field measurements. Trands in Applied Spectroscopy, 2001, 3(3): 181~206

27 Ayres R U, Ayres L W. The life-cycle of chlorine, Part IV: Accounting for persistent cyclic organ-chlorines. J Industrial Ecology, 2000, 3(2): 121~159[DOI]

28 Nepotchatykh O V, Ariya P A. Degradation of dicarboxylic acids (C_2-C_9) upon liquid-phase reactions with O_3 and its atmospheric implications. Environ Sci Technol, 2002, 36: 3265~3269[DOI]

29 Bilde M, Svenningsson B, Monsteret J, et al. Even-odd alternation evaporation rates pressures of C3-C9 dicarboxylic acid aerosols. Environ Sci Technol, 2003, 37: 1371~1378[DOI]