

蚊香烟气气溶胶单粒子的粒径和质谱测量

陈华锋, 顾学军, 林莺, 夏玮玮, 郑海洋, 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:在自行研制的气溶胶飞行时间质谱仪上,对两种蚊香烟气气溶胶单粒子的粒径和质谱进行了实时在线测量。通过分析蚊香烟气气溶胶的统计粒径数据和大量单粒子质谱图,发现其粒径主要分布在小粒径的纳米区间,且粒子中可能包含 K^+ 、 Na^+ 、碳氢化合物离子、重金属元素离子以及多环芳香烃化合物离子如萘、芴和芴烯的分子离子峰 $C_{12}H_{10}^+$ 、 $C_{13}H_{10}^+$ 和 $C_{12}H_8^+$ 等物质。并总结出微烟蚊香和有烟蚊香在粒径分布和化学成分等方面的异同点。金彩虹微烟蚊香烟气中包含的 Mo^+ 可以作为其区别于雷达有烟蚊香的特征标志。

关键词:蚊香烟气气溶胶; 粒径分析; 飞行时间质谱; 在线测量

中图分类号:X830.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-6504(2007)12-0038-04

蚊香是一种常用的灭蚊剂。目前,亚洲、非洲和拉丁美洲占世界三分之二以上的人口在使用蚊香。蚊香烟气气溶胶是指蚊香燃烧时产生的烟雾和包含于其中的颗粒物。蚊香在保护人类免受蚊子侵扰的同时,其挥散的烟气气溶胶已经成为夏季室内环境的主要污染之一^[1]。虽然现今市面上流行的蚊香主要成分拟除虫菊酯对人类的毒性较低,而被普遍的认为是安全的杀虫剂,但是每天晚上持续的吸上 8~10h 后对人是否安全已经引起了人们的极大关注^[2]。而且蚊香如卷烟和煤炭一样在不完全燃烧过程中会发生一系列热分解和热合成化学反应,并产生数以千计的化合物^[3-4]。这些化合物大多吸附在气溶胶颗粒上,可能对人类产生很强的毒副作用,如加剧哮喘,造成呼吸急促和胸腔疾病,甚至急性中毒^[5]。

国内外有关蚊香的研究主要集中在其有效成分的测定^[6]和关于健康威胁方面^[7]。对蚊香烟气气溶胶进行粒径和质谱成分同时在线测量方面的研究至今还是空白。本文主要报道利用我们实验室自行设计的气溶胶飞行时间质谱仪,对两种典型蚊香烟气气溶胶单粒子的粒径和化学成分所进行的在线测量。这种在线测量克服了其它离线分析技术如过滤膜基体干扰,收集样品时间长和样品粒子挥发、结晶、发生气-粒转化反应等一系列问题,有利于真实反映气溶胶粒子的特性^[8]。

1 实验

1.1 实验原理及装置

实验室自行研制的一台气溶胶飞行时间质谱仪,如图 1 所示。装置的原理曾详细介绍过^[9],由此只作简要描述。它结合了两种成熟的技术,即空气动力学粒

径测量技术和飞行时间质谱测量技术。从系统结构看,主要包括气溶胶单粒子进样系统、气溶胶粒径测量系统和气溶胶粒子化学成分分析系统等三个部分。

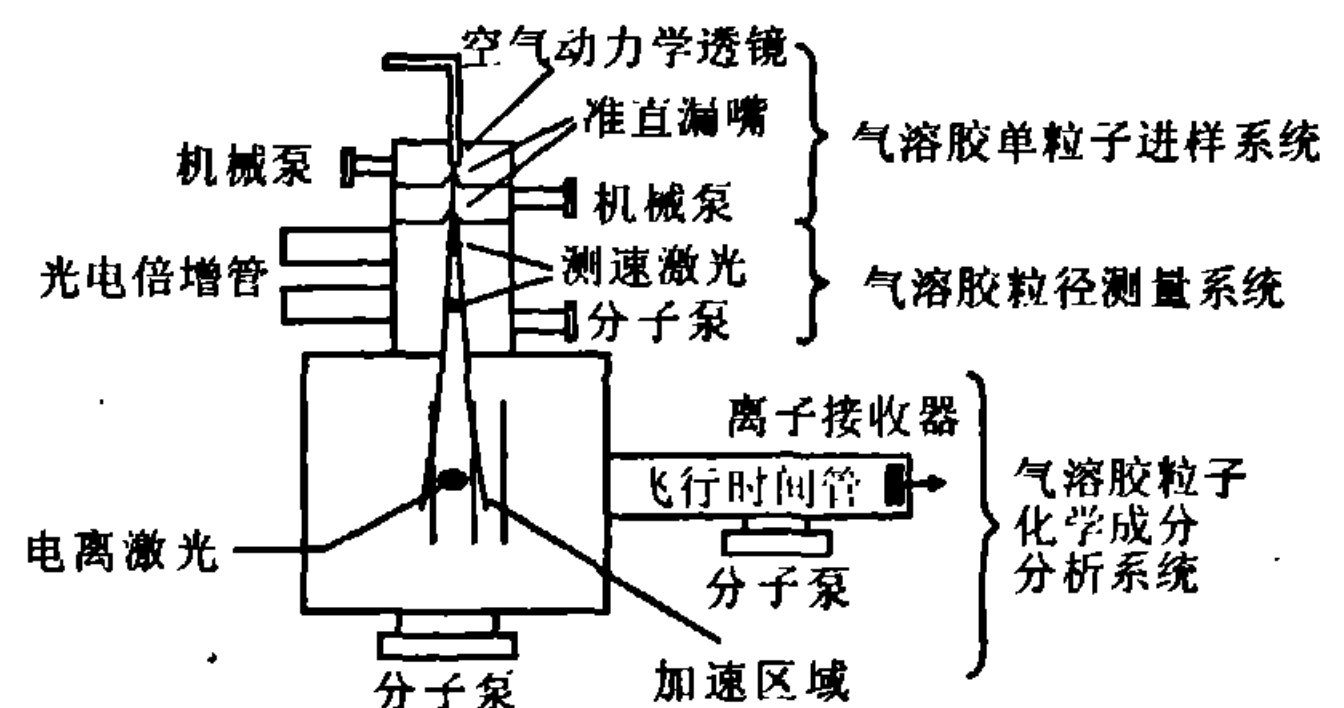


图1 气溶胶飞行时间质谱仪结构示意图

气溶胶粒子由进样管道引入后,先经过空气动力学透镜被聚焦,出口处的压力约为 300Pa。它与大气压之间的压力差使气体经历超声膨胀,此时气溶胶粒子随气体被加速。气溶胶粒子继续向下飞行,通过两个准直漏嘴(skimmer)准直后,进入粒径测量区。

粒子进入粒径测量区后通过两束正交分布且距离为 70mm 的激光(二极管激光器,波长为 532nm,输出功率约为 140mW)。粒子与激光束碰撞产生的散射光信号经两个椭球面反射镜汇聚后被两个光电倍增管(PMT)分别接收,同时 PMT 产生的电信号经过放大和整形后输入计时电路。由计时电路记录的时间和两激光器之间的垂直距离可算得粒子的飞行速度。根据气溶胶粒子的飞行速度与其动力学直径存在的对应关系,我们可以得到气溶胶的粒径值。

粒子继续向下飞行,当飞抵电离点时,计时电路触发解吸附电离激光器(加拿大 MPB 技术公司的 PSX-100 型 KrF 激光器,波长 248nm,脉宽为 2.5ns,单脉冲能量为 1~1.5mJ,经透镜聚焦后形成的焦斑大小为 0.2mm×0.25mm,实验时激光功率密度约 $10^{10}W/cm^2$)。激光解吸附电离产生的离子在飞行管内飞行 1m 后,到达位于飞行管末端的微通道板探测器(MCP,中国科学院电子所),得到的离子流信号由 100M SPs 高速

基金项目:中国科学院创新重要方向性基金资助项目(KJ CX2-SW-H08);中国科学院安徽光学精密机械研究所所长基金资助项目(O63H121501)

作者简介:陈华锋(1981-),男,硕士,主要从事环境光谱学及其应用方面的研究,(电话)0551-5591152(电子信箱) chf193@tom.com。

数据采集卡(中国科技大学快电子实验室)进行质谱数据记录,最后在计算机上分析处理得到全部离子质谱图。根据对质谱图的分析,可以知道粒子的化学成分。

1.2 实验材料

实验中我们选用了两种不同的蚊香:(1)金彩虹(Gold Rainbow)桂花檀香型,微烟,主要成分为富右旋反式丙烯菊酯 $\geq 0.25\%$,价格 1.40 元;(2)雷达(Raid)B 型大盘复合配方,烟量较大,主要成分为右旋烯丙菊酯 0.15%和炔丙菊酯 0.03%,价格为 2.30 元。

这两种蚊香均购自正规的大超市,价格相对于其它蚊香较便宜,销量一直不错,很有普遍意义。且包装上的成分在蚊香的使用中也比较常用,所以我们选用它们作为微烟蚊香和有烟蚊香的代表。

1.3 蚊香烟气气溶胶粒子的产生和进样

产生和储存蚊香烟气气溶胶粒子采用的容器是体积为 10L 的棕色玻璃瓶。先用水清洗玻璃瓶以除去瓶内残留的固体物质(如蚊香烟灰等);再用适量的酒精溶解瓶壁上残留的水滴,以利于电吹风快速吹干;最后用 300L/h 的小泵经气溶胶过滤器往瓶内吹不含气溶胶粒子的空气,目的主要是把原来瓶内的空气气溶胶粒子去除。经质谱仪检测无粒子后,用一根细绳的一端缠住蚊香并点燃,放进瓶内并用橡皮塞盖住瓶子的同时压住细绳的另一端,使蚊香在瓶内燃烧。橡皮塞上开有一个进气口与一个出气口:进气口连接一个过滤器,这是为了维持玻璃瓶中的气压始终与外界大气压平衡,同时又给蚊香持续燃烧补充氧气;而出气口通过一根导管连接到质谱仪的进样口。由于蚊香的烟气气溶胶浓度比较大,在进样前还加了一些毛细管和稀释器进行必要的稀释。

2 实验结果分析

2.1 蚊香烟气气溶胶的粒径分析

根据上述原理,我们主要对两种蚊香燃烧产生的气溶胶粒子进行了在线测量。图 2 给出了金彩虹微烟型蚊香烟气气溶胶粒子的粒径柱状分布图,图 3 给出了雷达有烟型蚊香烟气气溶胶粒子的粒径柱状分布图。这里的粒径指的气溶胶空气动力学直径。如果任意密度和形状的气溶胶粒子,与单位密度的球形粒子具有相同的动力学特征,则称之为两者具有空气动力学等效直径。相对于其他粒子直径的表述方法来说,如光学等效直径、体积等效直径等,气溶胶的动力学直径在表征气溶胶粒子在空气中的运动状态,如粒子的沉降速度、随气流的运动特征等方面更为精确。环境质量标准中 $PM_{2.5}$ 、 PM_{10} 分别指空气动力学直径 $< 2.5\mu m$ 和 $< 10\mu m$ 的可吸入性颗粒物^[10-11]。

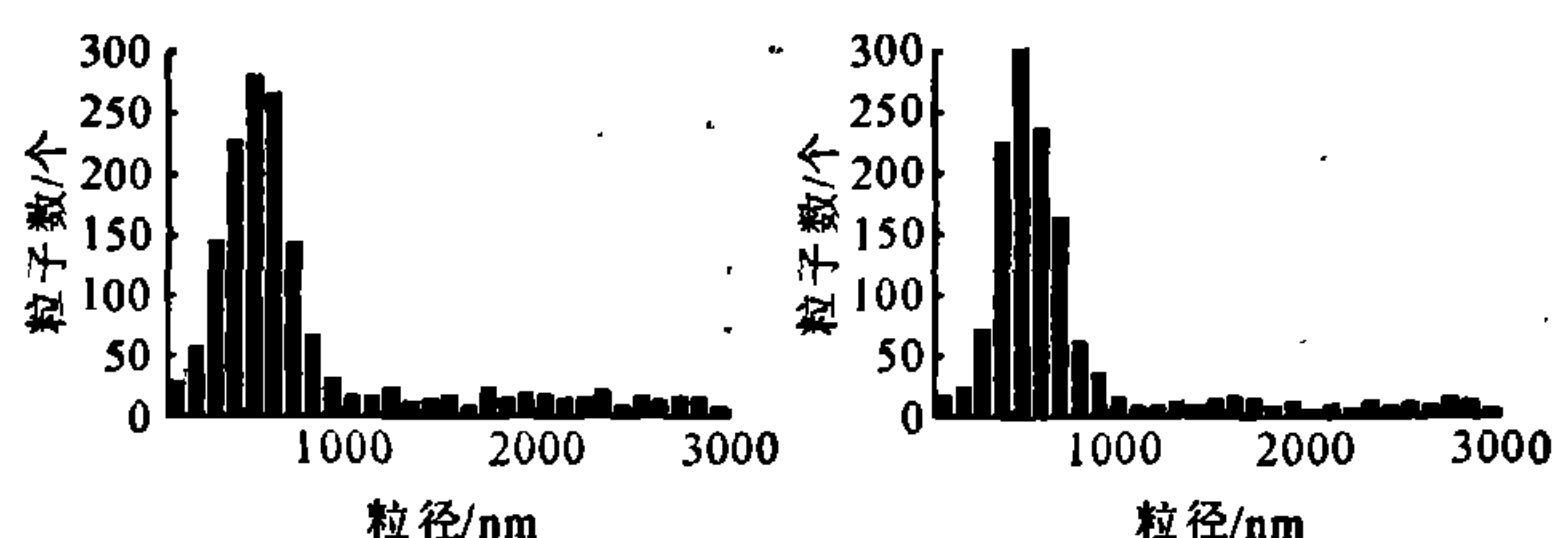


图2 金彩虹微烟型蚊香粒径分布图

图3 雷达有烟型蚊香粒径分布图

图 2 和图 3 是分别经过 10min 的采样得到的大量单个气溶胶粒径经统计后得到的分布图。把检测到的粒子分成 29 个统计区间,其中每个区间的间隔是 100nm。比较图 2 和图 3,发现不同品牌和烟型的蚊香统计粒径分布的区别并不是很大。即微烟蚊香和有烟蚊香虽然在烟雾浓度上差别比较大,但烟雾中包含的气溶胶粒子在统计粒径上相差不大。可以看出,两种蚊香的气溶胶粒子中,细颗粒 $PM_{2.5}$ 占了绝大多数,且集中分布在 400~800nm,众数直径(即粒径分布最多的区间)是 500~600nm。蚊香烟气气溶胶的粒径集中在小粒径的纳米区间段,这与文献^[10]所报道的一般燃烧所产生的烟气气溶胶粒子的粒径都是比较小的。在引起呼吸器官疾病的不洁净空气中,高浓度的细颗粒气溶胶 $PM_{2.5}$ 比粗颗粒(PM_{10} 中 $2.5\mu m \leq Da < 10\mu m$)更有可能导致不良影响^[11]。因为小的粒子更容易进入肺的深处并沉积,从而引发炎症的发生,导致肺的损伤;而且小粒子具有更大的表面积对体积比,活性更强,此外气溶胶的寿命和流速也与气溶胶粒子的大小有关。在实验中还观察到,随着时间延长,大粒子的沉降,小粒子的占有比例优势也会越来越明显,因为小粒子在空气中的寿命更为长久。所以对于小粒径占绝大多数的蚊香烟气气溶胶所带来的空气污染,需要较长时间空气对流和交换过程,才能使室内空气变得清新。

2.2 蚊香烟气气溶胶的质谱分析

图 4 给出了最关心且粒子分布最集中的小粒径段 100~1000nm 的解吸附激光命中率统计图(以金彩虹微烟型蚊香为例)。命中率(Hit rate)指单位时间内被解吸附激光命中的粒子个数与相同时间内上、下 PMT 都检测到的粒子数之比。它是评价激光质谱仪效能的重要参数。经计算可知,质谱仪对金彩虹微烟蚊香解吸附激光命中率达 58%。

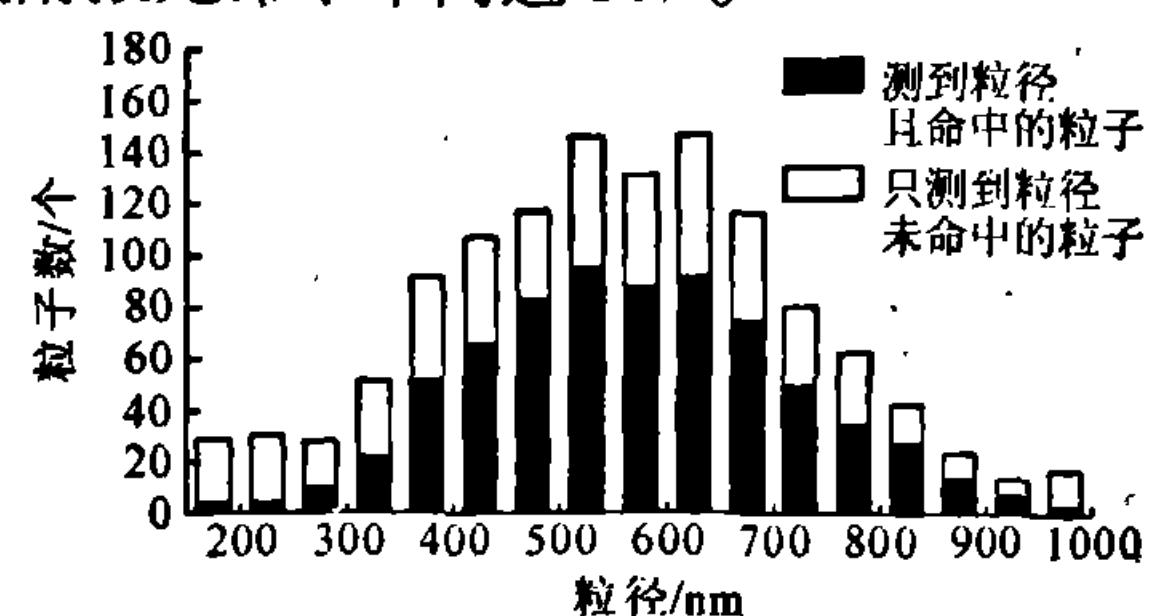


图4 金彩虹微烟蚊香的解吸附激光命中率统计图

根据对大量金彩虹微烟型蚊香质谱进行统计,大体上可以分为以下三类:(a)主要含 K^+ 、 $m/z=120$ 、 $m/z=137$;(b)含无机物 Na^+ 、 K^+ 和其他一些碎片离子;(c)含无机物 Na^+ 、 K^+ 、重金属 Cd^+ 、 Mo^+ 和 $m/z=112$ 等。同样,雷达有烟型蚊香质谱大体上也可以分为三类:(d)含 Na^+ 、 K^+ 、 $m/z=123$ 、 $m/z=139$;(e)主要含 K^+ ;(f)含无机物 Na^+ 、 K^+ 和 $m/z=116$ 、 $m/z=136$ 等。这是由于每个气溶胶粒子上吸附的化学物质不尽相同,且燃烧时的温度不同,产生的成分也不相同^[12]。即激光对每个气溶胶粒子的解吸附作用后所得到的质谱也会有差别。

金彩虹微烟型蚊香中的(c)类(如图5所示)和雷达有烟型蚊香的(f)类(如图6所示)在所有质谱图中出现频率最大,所以我们将单独加以分析。从图5和图6,观察到蚊香气溶胶粒子中主要包含钠、钾、碳氢化合物、重金属元素以及多环芳香烃等。不难发现,两张质谱图最强的质谱峰都是在 $m/z=39$,这可能是因为蚊香一般都要加入适量的硝酸钾作助燃剂以防止蚊香在点燃过程中产生闷熄;又激光解吸附电离技术对碱金属离子的探测灵敏度极高^[14]。所以可以基本断定 $m/z=39$ 为 K^+ ,而不太可能是其他离子。由于蚊香生产过程中还要加入防霉剂如脱氢醋酸钠,这是蚊香制作过程中必不可少的成分原料之一,所以 $m/z=23$ 的质谱峰也很可能是 Na^+ 。

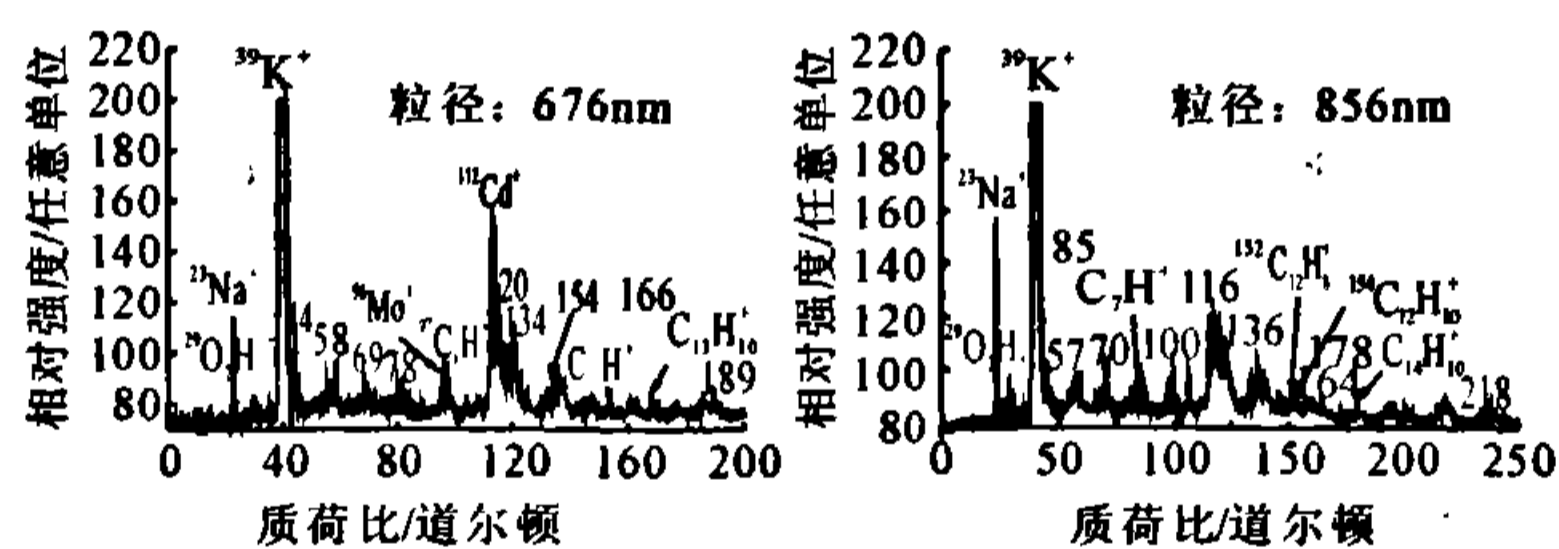


图5 金彩虹微烟型蚊香气溶胶单粒子质谱图

图6 雷达有烟型蚊香气溶胶单粒子质谱图

比较图5和图6,发现金彩虹微烟蚊香在 $m/z=96$ 处有明显的质谱峰,这可能是由于微烟蚊香生产过程中加入消烟剂三氧化钼有关,所以 $m/z=96$ 的峰很可能是 Mo^+ 。而我们也在这个过程中观察到雷达有烟蚊香和金彩虹微烟蚊香在燃烧过程中烟量差别很大:在同样条件下点燃,前者5min内就使10L的棕色玻璃瓶充满烟雾,而后者在同样的时间内棕色玻璃瓶基本保持透明。由此可以看出,消烟剂对蚊香的烟量影响很大,而烟量的大小正决定蚊香对环境污染影响的大小。所以,在一定意义上,质谱信号中的 $m/z=96$ 的峰可以作为金彩虹微烟蚊香区别于雷达有烟蚊香的特征峰,也可以作为检验蚊香种类和质量优劣的重要依据。

文献[1]报道,蚊香在不完全燃烧下很可能产生有毒的多环芳香烃(PAHs)类化合物。且这类化合物是导致蚊香毒性增强的主要因素之一。在图5中,发现

有 m/z 的值与多环芳香烃某种物质的质量数一致。那么,我们可以推测 $m/z=154$ 和 166 的质谱峰可能分别是多环芳香烃的两种物质萘和芴的分子离子峰 $C_{12}H_{10}^+$ 、 $C_{13}H_{10}^+$ 。在蚊香燃烧过程中还可能溢出生产工艺中混进的镉等重金属元素,所以 $m/z=112$ 很可能是镉电离后的 Cd^+ 。另外, m/z 为 29 、 78 、 97 则可能是多环芳香烃分子离子进一步裂解产生的碎片离子^[15]。我们同样发现在图6中可能存在多环芳香烃: m/z 为 152 、 154 和 166 的质谱峰分别是萘烯、萘和芴的分子离子峰 $C_{12}H_8^+$ 、 $C_{12}H_{10}^+$ 和 $C_{13}H_{10}^+$ 。另有 m/z 为 29 、 57 、 85 则可能是多环芳香烃分子离子进一步裂解产生的碎片离子。

3 结论

在自行研制的气溶胶飞行时间质谱仪上,对两种蚊香烟气气溶胶单粒子的粒径和质谱进行了实时在线测量,发现其粒径主要分布在小粒径的纳米区间,且蚊香烟气气溶胶粒子中可能包含碱金属离子、碳氢化合物离子、重金属元素离子以及多环芳香烃化合物离子等物质。

蚊香烟气气溶胶的化学成分非常复杂,需要借助多种手段才能最终确定。我们尝试用飞行时间质谱法对蚊香烟气气溶胶单粒子进行初步的研究,希望能对室内环境监测工作提供有意义的帮助,同时为消费者了解蚊香潜在的健康影响提供实验依据。

[参考文献]

- [1] Endo O, Koyano M, Mineki S, et al. Estimation of indoor air PAH concentration increases by cigarette, incense-stick and mosquito-repellent-incense smoke[J]. Polycyclic Aromatic Compounds, 2000, 21(1-4): 261-272.
- [2] Dua V K, Gurwara R, Sinha S N, et al. Allethrin in the Air During the Use of a Heated Mosquito Repellent Mat[J]. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 2005, 75: 747-751.
- [3] 谢兰英, 钟科军, 刘琪, 等. 卷烟烟气 CO 及其降低去除研究进展[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(9): 109-111.
- [4] 周芸芸, 钱枫, 付颖. 烟气中 SO_2 和 NO_2 相互作用的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(9): 32-33.
- [5] Azizi B H O, Henry R L. The effects of indoor environmental factors on respiratory illness in primary school children in Kuala Lumpur[J]. International Journal of Epidemiology, 1991, 20(1): 144-149.
- [6] 郑曙昭, 李荣专, 黄宗平. 毛细管气相色谱法测定电热蚊香液中的丙炔菊酯[J]. 分析测试技术与仪器, 2002, 8: 45-47.
- [7] Atmakuru R, Ambalatharasu V. Impact of long-term exposure to mosquito coils: residual deposition and dissipation of D-trans-allethrin in a room[J]. J. Environ. Monit., 2002, 4: 202-204.
- [8] Suess D T, Prather K A. Mass Spectrometry of Aerosols[J].

(下转第72页)

3 结论

(1)本实验条件中,当 $H_2O_2/Fe^{2+}=10$, pH 值在 2 左右时效果最好。处理初始浓度为 2mg/L 4,4'-DBB 的水溶液 2h, 4,4'-DBB 去除率可达到 99%以上。

(2)在摩尔比、pH 值一定时, Fenton 试剂加入量越多越利于加快降解。

(3)对反应前 1 小时做 $\ln(c/c_0) \sim t$ 关系曲线图, 结果可以发现线性关系良好, 可以推断 4,4'-DBB 的降解符合动力学拟一级反应规律, 并推导出动力学方程。

(4)由波长 254 nm 处液相色谱图可以推断反应产物为小分子类物质, 也可能完全降解成水和二氧化碳等无机物。

符号说明:

$k_{H_2O_2}$ —羟基自由基作用于 4,4'-DBB 降解的反应速率常数, min^{-1} 。

$k_{H_2O_2}$, $k_{Fe^{2+}-H_2O_2}$ —4,4'-DBB 在 H_2O_2 和 Fenton 降解中的速率常数, min^{-1} 。

$k_1 \sim k_7$, $k_1' \sim k_7'$ —反应速率常数, $min^{-1} \cdot (mol/L)^{-1}$

[R], [H_2O_2], [$\cdot OH$], [Fe^{2+}], [FeO^{2+}]—4,4'-DBB、 H_2O_2 、羟基自由基、亚铁离子、氧铁离子的摩尔浓度, mol/L。

[R]₀, [H_2O_2]₀—4,4'-DBB、 H_2O_2 的初始摩尔浓度, mol/L。

[参考文献]

[1] 沈敏, 于红霞, 孙兆海. 沉积物中溴化联苯醚的分析方法和污染特征研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(12): 99-104.
 [2] 薛彬. 多卤代芳香烃类的免疫毒性研究[J]. 中国职业医学, 1989, 16(2): 47-49.
 [3] Luster M I, Faith R E, Moore J A. Effects of polybrominated biphenyl (PBB) ion immune response in rodents[J]. Environ Health Pertp, 1978, 23: 227.
 [4] Bekesi J G, Holland J F, Anderson H A, et al. Lymphocyte function of Michigan dairy farmers exposed to polybrominated biphenyl[J]. Science, 1978, 199: 1207-1209.
 [5] 苏丽敏, 袁星, 赵建伟, 等. 持久性有机污染物(POPs)及其归

趋研究[J]. 环境科学与技术, 2003, 26(5): 61-65.
 [6] 赵启文, 刘岩. 芬顿(Fenton)试剂的历史与应用[J]. 化学世界, 2005, (5): 319-320.
 [7] Teel A L, Watts R J. Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton's reagent[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, B94: 179-189.
 [8] Oliveira R, Almeida M F, Santos L, et al. Experimental Design of 2,4-Dichlorophenol Oxidation by Fenton's Reaction[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 1266-1276.
 [9] Bernd E, Francesco B, Evert J B. Fenton-like Chemistry in Water: Oxidation Catalysis by Fe (III) and H_2O_2 [J]. J Phys Chem, 2003, A107: 5722-5731.
 [10] 安立超, 余宗学, 严学亿, 等. 利用芬顿试剂处理硝基苯类生产废水的研究[J]. 环境科学与技术, 2001, (S1): 3-4.
 [11] Zazo J A, Casas J A. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent [J]. Environ. Sci. Technol, 2005, 39: 9295-9302.
 [12] Tekin Huseyin, Bilkay Okan. Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 136(2): 258-265.
 [13] Ruzo L O, Sundstrom G, Hutzinger O, et al. Photodegradation of Polybromobiphenyls(PBB)[J]. J Agric Food Chem, 1976, 24(5): 1062-1065.
 [14] Larry W R, Brock C, Stephen H S, et al. Photodecomposition of a Commercial Polybrominated Biphenyl Fire Retardant High-Resolution Gas Chromatographic Analysis[J]. J Agric Food Chem, 1983, 31(2): 454-457.
 [15] Peter K F, Jang J S, Ramnath N. The Photochemistry of Polyhaloarenes. 10. The Photochemistry of 4-Bromobiphenyl [J]. J Org Chem, 1991, 56: 6072-6079.
 [16] 程丽华, 黄君礼, 王丽, 等. Fenton 试剂的特性及其在废水处理中的应用[J]. 化学工程师, 2001, 84(3): 24-25.
 [17] 陈传好, 谢波, 任源, 等. Fenton 试剂处理废水中各影响因子的作用机制[J]. 环境科学, 2000, 3(21): 93-96.
 [18] López-Cueto G, Ostra M, Ubide C, et al. Fenton's reagent for kinetic determinations[J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 515(1): 109-116.

(收稿 2007-01-02; 修回 2007-03-15)

(上接第 40 页)

Chem. Rev., 1999, 99(10): 3007-3035.
 [9] 夏柱红, 方黎, 郑海洋, 等. 大气气溶胶单粒子粒径和化学成分的 LDI 测量[J]. 物理, 2003, 32(3): 182-184.
 [10] 黄金星, 张林, 陈欢林, 等. 杭州市区空气中 $PM_{2.5}$ 细微粒监测及污染状况分析[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(9): 49-51.
 [11] 郭璇华, 高瑞英, 黄瑞毅, 等. 大气颗粒物中无机元素特性的研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(6): 49-51.
 [12] Silva P J, Liu D Y, Noble C A, et al. Size and chemical characterization of individual particles resulting from biomass burning of local southern California species[J]. En-

viron. Sci. Technol., 1999, 33(18): 3068-3076.
 [13] Gundel L A, Benner W H, Hansen A D. Chemical composition of fog water and interstitial aerosol in Berkeley, California[J]. Atmos. Environ., 1994, 28(16): 2715-2725.
 [14] Silva P J, Prather K A. On-line characterization of individual particles from automobile emissions[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 3074-3080.
 [15] Silva P J, Prather K A. Interpretation of mass spectra from organic compounds in aerosol time-of-flight mass spectrometry[J]. Anal. Chem., 2000, 72(15): 3553-3562.

(收稿 2006-09-26; 修回 2006-12-25)