

# 基于单颗粒气溶胶质谱仪的气溶胶化学组分的 半定量研究\*

张遥<sup>1</sup>, 成春雷<sup>1</sup>, 王在华<sup>2</sup>, 袁明浩<sup>3</sup>, 李梅<sup>1</sup>, 张雪林<sup>4</sup>,  
苏柏江<sup>1</sup>, 王新宇<sup>1</sup>, 周振<sup>1</sup>

1. 暨南大学质谱仪器与大气环境研究所/广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心/  
粤港澳环境质量协同创新联合实验室, 广东 广州 510632
2. 广东省科学院资源综合利用研究所, 广东 广州 510650
3. 郑州市环境保护监测中心站, 河南 郑州 450007
4. 广州禾信仪器股份有限公司, 广东 广州 510530

**摘要:** 单颗粒气溶胶质谱仪 (SPAMS, single particle aerosol mass spectrometer) 可以实时、连续和高时间分辨率的提供单个气溶胶颗粒的粒径和化学组分信息, 具有良好的定性能力。但, SPAMS 对气溶胶化学组分的定量分析能力尚待评估。采用 SPAMS 结合滤膜采样的分析方法, 于 2017-12-01 至 2018-02-28 日在郑州市高新区、航空港区和中原区展开观测, 通过对比单颗粒中的元素碳(EC)、有机碳(OC)、硫酸盐、硝酸盐和铵盐的峰面积、数浓度与滤膜采集的质量浓度, 以回归分析系数( $R$ )评估了 SPAMS 对 5 种组分的定量能力。结果表明: EC 单颗粒的数浓度和峰面积与其质量浓度的相关性始终很低( $R < 0.3$ ), 说明尚无法通过相关性分析建立 EC 单颗粒与质量浓度的定量关系; OC 单颗粒与质量浓度的相关性从低度到中度相关分布( $0.3 < R < 0.5$ ), 因此可通过优化 OC 单颗粒的特征离子选取标准, 实现 OC 的半定量分析; 硫酸盐、硝酸盐和铵盐单颗粒与质量浓度都有中度以上的相关性( $R > 0.5$ ), 可以通过相关性建立硫酸盐、硝酸盐和铵盐的半定量系数。三个站点各组分相关性对比结果表明: 中原区各组分浓度与质量浓度的相关性高于高新区和航空港区, 且中原区测径颗粒数浓度与  $PM_{2.5}$  质量浓度的相关性也显著高于其他两个采样点, 因此测径颗粒数浓度与  $PM_{2.5}$  质量浓度的相关性可能是评估 SPAMS 半定量结果好坏的前提条件。

**关键词:** SPAMS; 定量研究; 元素碳; 有机碳; 无机离子

**中图分类号:** X51 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2022)03-0140-13

## Research on semi-quantification of aerosol chemical composition using a single particle aerosol mass spectrometer

ZHANG Yao<sup>1</sup>, CHENG Chunlei<sup>1</sup>, WANG Zaihua<sup>2</sup>, YUAN Minghao<sup>3</sup>, LI Mei<sup>1</sup>, ZHANG Xuelin<sup>4</sup>,  
SU Bojiang<sup>1</sup>, WANG Xinyu<sup>1</sup>, ZHOU Zhen<sup>1</sup>

1. Institute of Mass Spectrometer and Atmospheric Environment, Jinan University / Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution / Guangdong-Hongkong-Macau Joint Laboratory of Collaborative Innovation for Environmental Quality, Guangzhou 510632, China

\* 收稿日期: 2021-03-26

录用日期: 2021-04-29

网络首发日期: 2021-07-14

基金项目: 广州开发区国际科技合作项目 (2018GH08); 2019 年度广东省国际科技合作项目 (2018A05056020);  
广东省企业科技特派员项目 (GDKTP2020035200)

作者简介: 张遥 (1996 年生), 男; 研究方向: 单颗粒气溶胶质谱技术的开发与应用;

E-mail: zhangyao9601@foxmail.com

通信作者: 成春雷 (1986 年生), 男; 研究方向: 大气化学; E-mail: chengcl@jnu.edu.cn

2. *Institute of Resource Comprehensive Utilization, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China*
3. *Zhengzhou Environmental Protection Monitoring Center Station, Zhengzhou 450007, China*
4. *Guangzhou HeXin Instrument Co. LTD., Guangzhou 510530, China*

**Abstract:** Single particle aerosol mass spectrometer (SPAMS) can provide real-time, continuous and high time resolution data about the size and chemical composition of single particles. The reliable qualitative capability of SPAMS has been widely used to determine the mixing state of atmospheric fine particles. However, the quantitative ability of SPAMS has not been fully evaluated. In this study, the measurement of SPAMS combined with filter sampling was used to conduct the quantitative evaluation of SPAMS in Zhengzhou from December 1, 2017 to February 28, 2018. The peak area and number concentration of elemental carbon (EC), organic carbon (OC), sulfate, nitrate and ammonium containing single particles were compared with the mass concentration measured by the filter membrane, and the regression analysis coefficient ( $R$ ) between them is used to evaluate the quantitative ability of SPAMS for these five components. The results suggest that the number concentration and peak area of EC single particles have no correlation with its mass concentration ( $R < 0.3$ ) in three sampling sites, suggesting that the quantitative analysis of EC through SPAMS was not suitable under the current conditions. The correlation between OC single particles and its mass concentration ranges from low correlation to moderate correlation ( $0.3 < R < 0.5$ ), implying the semi-quantitative analysis of OC can be achieved by optimizing the classification criteria of OC particles. The sulfate-, nitrate-, and ammonium-containing single particles all showed well correlation with their mass concentrations ( $R > 0.5$ ), which indicates the semi-quantitative of sulfate, nitrate and ammonium through measurement of SPAMS can be established via the correlation coefficient with their ambient mass concentration. From the correlation results of the three sites, the correlation between the number concentration and the mass concentration of each components in Zhongyuan zone is higher than Gaoxin zone and Airport area, and the correlation between the number concentration and the  $PM_{2.5}$  mass concentration in Zhongyuan zone is significantly higher than other two sampling sites, so the correlation between the number concentration and the  $PM_{2.5}$  mass concentration may be a prerequisite for evaluating the quality of SPAMS quantitative results.

**Key words:** SPAMS; quantification research; elemental carbon; organic carbon; inorganic ions

大气气溶胶通过影响光的吸收和散射以及云凝结核 (CCN) 的形成进而影响气候, 气溶胶中的细颗粒物还会危害人体健康<sup>[1-2]</sup>。SPAMS具有实时、连续和高时间分辨率的特点, 可以提供单个气溶胶颗粒的粒径和化学组分信息, 广泛应用于大气气溶胶的研究<sup>[3-6]</sup>。SPAMS还可以测量单个气溶胶颗粒中不同化学组分的混合状态, 有利于进行来源解析和气溶胶老化过程的研究<sup>[7-9]</sup>, 对探讨气溶胶的光学特性、吸湿性以及健康效应有重要作用<sup>[10]</sup>。

SPAMS具有良好的定性能力<sup>[11]</sup>, 可以实时提供大气颗粒物的质谱信息, 显著优于离线采样分析, 但它的定量分析能力尚待评估, 这主要有三

个方面的原因: (1) SPAMS的测径激光频率固定 (20 Hz), 每秒测量的单颗粒数目有上限, 如果大气环境中的颗粒物浓度很高, 则会导致被检测到的颗粒占比降低<sup>[12]</sup>, 影响统计结果的代表性, 且不同时段SPAMS电离颗粒与测径颗粒的比例 (打击率) 也会有一定差异; (2) 单颗粒中的化学组分被激光电离的过程会受到相互之间的基质效应影响, 不同颗粒中的同一化学组分的响应信号可能会有差异<sup>[13]</sup>; (3) 电离激光束的不均匀性<sup>[14]</sup>以及对不同化学物质的检测灵敏度不同<sup>[15]</sup>, 例如对碱性金属 (如  $K^+$  和  $Na^+$ ) 很敏感<sup>[14]</sup>, 导致不同化学组分的定量系数不同。

近年来, 已有相关研究报道了单颗粒质谱的

半定量研究结果。国内外研究者对比分析了气溶胶飞行时间质谱仪(ATOFMS, aerosol time-of-flight mass spectrometry)和分级采样器(MOUDI, micro-orifice uniform deposit impactor)与空气动力学粒径谱仪(APS, aerodynamic particle sizer)的数据,利用线性回归系数来探究 ATOFMS 的半定量能力<sup>[16]</sup>。Spencer 和 Prather 等<sup>[17]</sup>利用超细气溶胶飞行时间质谱仪(UF-ATOFMS, ultrafine aerosol time-of-flight mass spectrometer)和 Sunset OCEC 分析仪的结果评估了 OC/EC 比值的变化,发现有机碳与元素碳的颗粒数比值与对应的质量浓度比值有很好的相关性( $R^2 = 0.69$ )。Jeong 等<sup>[18]</sup>和 Healy 等<sup>[19]</sup>通过气溶胶质谱仪(AMS, aerosol mass spectrometer)和气相色谱仪(GC, Gas Chromatography)研究主要化学成分的半定量能力,发现单颗粒质谱的结果与质量浓度结果有较好的相关性。Zhou 等<sup>[20]</sup>利用 SPAMS 与在线气体组分与气溶胶监测系统(MARGA, monitor for aerosols & gases in ambient air)和 Sunset OCEC 分析仪进行气溶胶主要化学组分半定量分析,发现  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  和 OC 的相对峰面积与对应的质量浓度呈现了较好的相关性。Gemayel 等<sup>[21]</sup>和 Shen 等<sup>[22]</sup>均利用单颗粒质谱技术(LAAP-ToF-MS, laser ablation aerosol particle-time of flight mass spectrometry)进行了半定量研究。Gemayel 等<sup>[21]</sup>利用 LAAP-ToF-MS 和高分辨率飞行时间气溶胶质谱仪(HR-ToF-AMS, high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometry)对  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、EC、OC、 $\text{Cl}^-$  进行了半定量分析。相关性( $R^2$ )结果表明  $\text{Cl}^- > \text{OC} > \text{EC} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+$ , 但没有通过数浓度等其他方法尝试定量分析。Shen 等<sup>[22]</sup>使用  $^{-46}[\text{NO}_2]^-$ 、 $^{-62}[\text{NO}_3]^-$  提取了硝酸盐,  $^{-32}[\text{S}]^-$ 、 $^{-64}[\text{SO}_2]^-$ 、 $^{-80}[\text{SO}_3]^-$ 、 $^{-81}[\text{HSO}_3]^-$ 、 $^{-96}[\text{SO}_4]^-$ 、 $^{-97}[\text{HSO}_4]^-$ 、 $^{-177}[\text{SO}_3\text{HSO}_4]^-$ 、 $^{-195}[\text{H}_2\text{SO}_4\text{HSO}_4]^-$  提取了硫酸盐,然后结合 AMS 进行相关性分析,发现硝酸盐、硫酸盐的相关性仅为  $R = 0.3$  和  $0.1$ 。综上,气溶胶中主要化学组分的质量浓度与 SPAMS 测量的数浓度比对研究较少,目前尚无统一确定的半定量结果。而,SPAMS 与其他各类气溶胶在线分析仪器的比对,对于探讨气溶胶来源与老化过程具有重要意义。

郑州作为华北平原典型的城市之一,是全国重要的交通枢纽城市,近年来灰霾事件频发,颗

颗粒物浓度居高不下<sup>[23-28]</sup>。本研究通过河南省郑州市 3 个站点的 SPAMS+滤膜采样测量结果,评估了 OC、EC、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  的数浓度、峰面积与滤膜采集的质量浓度之间的相关性,通过对 3 个站点的讨论,展现了比对结果的可靠性,相关结果对于全面分析 SPAMS 的定量能力有重要意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 采样点与采样时间

3 个站点分别位于河南省郑州市中原区、高新区、航空港区,同时开展 SPAMS(广州禾信仪器股份有限公司,型号 0515)观测与滤膜采样,采样流量为  $75 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。中原区在线采样选择中原区市环保局为监测点;高新区选择高新区国槐街与瑞达路交叉口为监测点;航空港区选择航空港区统战部西楼为监测点。中原区滤膜采样在郑州市监测站( $34^\circ 44' 59''\text{N}$ ,  $113^\circ 35' 57''\text{E}$ ),采样高度距地面 15 m;高新区在高新区管委会( $34^\circ 48' 42''\text{N}$ ,  $113^\circ 34' 8''\text{E}$ ),采样高度距地面 5 m;航空港区在长安路与远航路交叉口南 200 m( $34^\circ 33' 33''\text{N}$ ,  $113^\circ 50' 13''\text{E}$ ),采样高度距地面 10 m。

采样时段为 2017-12-01 至 2018-02-28 日,离线滤膜采样时间为每日 10:00 至次日 9:00,9:00 到 10:00 为换滤膜时间,每日连续采集。滤膜采样采用四通道采样器(TH-16A 型,武汉天虹)进行采集,每个通道的流量为  $16.7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ,滤膜样品使用离子色谱仪(883 型,瑞士万通公司)测定  $\text{PM}_{2.5}$  中的水溶性离子,采用 Sunset Lab Model 5L 型碳分析仪测量 EC 和 OC 的质量浓度。

### 1.2 SPAMS 工作原理及数据分析

SPAMS 由进样系统、测径系统、电离系统和质谱分析系统组成<sup>[29]</sup>,采用空气动力学透镜聚焦进样,通过双激光测径系统、激光电离系统以及双极飞行时间质谱实现对气溶胶颗粒粒径和化学组分的检测,采样时的电离激光能量为  $(0.5 \pm 0.05) \text{ mJ}$ ,检测粒径范围为  $(0.2 \sim 2.0) \mu\text{m}$ 。采样前使用聚苯乙烯(PSLs, polystyrene latex sphere)小球进行粒径校正,获取不同粒径的 PSLs 小球飞行时间,然后将标准粒径与飞行时间进行线性拟合,粒径校准系数  $R^2 > 0.998$ 。

### 1.3 SPAMS 特征离子的提取方法

选择 OC、EC、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{NH}_4^+$  来探讨 SPAMS 的定量能力。数据提取标准为(均以相对

峰面积大于0.005作为限定标准): OC提取的特征离子有 $^{27}[\text{C}_2\text{H}_3]^+$ 、 $^{37}[\text{C}_3\text{H}]^+$ 、 $^{43}[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}]^+$ 、 $^{51}[\text{C}_4\text{H}_3]^+$ 、 $^{65}[\text{C}_5\text{H}_3]^+$ ; EC提取的特征离子有 $^{12}[\text{C}]^+$ 、 $^{-24}[\text{C}_2]^-$ 、 $^{+36}[\text{C}_3]^{+/-}$ 、 $^{+48}[\text{C}_4]^{+/-}$ 、 $^{+60}[\text{C}_5]^{+/-}$ 、 $^{+72}[\text{C}_6]^{+/-}$ 、 $^{132}[\text{C}_{11}]^+$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ 提取的特征离子有 $^{-80}[\text{SO}_3]^-$ 、 $^{-97}[\text{HSO}_4]^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ 提取的特征离子有 $^{-46}[\text{NO}_2]^-$ 、 $^{-62}[\text{NO}_3]^-$ ;  $\text{NH}_4^+$ 提取的特征离子有 $^{18}[\text{NH}_4]^+$ 。

#### 1.4 单颗粒数据与质量浓度对比方法

将5种组分的单颗粒质谱峰面积和数浓度分别与滤膜分析得到的质量浓度进行线性回归分析。按照回归分析系数的大小可将相关程度分为以下4种情况:  $|R| \geq 0.8$ , 可视为高度相关;  $0.5 \leq |R| < 0.8$ , 可视为中度相关;  $0.3 \leq |R| < 0.5$ , 可视为低度相关;  $|R| < 0.3$ , 说明两个变量之间相关程度极弱, 视为不相关。

#### 1.5 SPAMS数据的校正

单颗粒仪器的打击率(电离效率)由有正负离子质谱信息的颗粒数目(MASS)与测径颗粒数目(SIZE)的比值定义, 打击率在很大程度上取决于颗粒物的粒径和化学组分<sup>[30]</sup>。从SPAMS直接提取的数浓度和峰面积小时值为未校正数据, 每小时未校正数据与每小时打击率的比值为校正数据, 由于离线组分采样为日均值, 为了便于和滤膜数据对比, 将SPAMS未校正和校正数据的小时

值换算成日均值(均值, 由于离线换滤膜时间为10:00, 故去掉该点的小时值)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 采样期间颗粒物信息

采样期间高新区、航空港区和中原区 $\text{PM}_{2.5}$ 平均质量浓度分别为97.22、101.63和98.05  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。监测期间, 高新区共采集了1847.1万个颗粒, 其中有正、负谱图信息的颗粒物350.2万个; 航空港区共采集了3551.0万个颗粒, 其中有正、负谱图信息的颗粒物1081.6万个; 中原区共采集了4684.8万个颗粒, 其中有正、负谱图信息的颗粒物991.8万个。三个站点 $\text{PM}_{2.5}$ 中的主要化学组分平均质量浓度如表1所示。其中, 硝酸盐的质量浓度最高, 平均浓度为 $(18.46 \pm 15.49) \sim (20.76 \pm 17.97) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 各站点之间的差别较小。其次是有机碳, 平均浓度为 $(13.50 \pm 7.46) \sim (17.37 \pm 11.05) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 硫酸盐和铵盐的浓度相近, 元素碳浓度最低。化学组分的浓度分布表明, 郑州市三个站点的 $\text{PM}_{2.5}$ 均以二次组分为主。污染状况为航空港区>中原区>高新区, 这与采样期间 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度和SPAMS测得的有正、负谱图信息的颗粒数量排序结果一致。

表1 高新区、航空港区和中原区 $\text{PM}_{2.5}$ 与主要组分平均质量浓度(单位: $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

Table 1 Average mass concentrations of  $\text{PM}_{2.5}$  and major components in Gaoxin zone, Airport area and Zhongyuan zone (units:  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )

采样点	元素碳	有机碳	硫酸盐	硝酸盐	铵盐	$\text{PM}_{2.5}$
高新区	$1.51 \pm 0.56^{1)}$	$13.50 \pm 7.46$	$10.28 \pm 7.87$	$18.46 \pm 15.49$	$10.46 \pm 7.90$	$97.22 \pm 75.85$
航空港区	$1.96 \pm 0.79$	$17.37 \pm 11.05$	$10.78 \pm 8.88$	$20.76 \pm 17.97$	$11.79 \pm 9.35$	$101.63 \pm 81.13$
中原区	$1.68 \pm 2.68$	$13.88 \pm 9.48$	$11.30 \pm 10.16$	$20.72 \pm 19.22$	$12.00 \pm 10.70$	$98.05 \pm 72.50$

1) 平均质量浓度 $\pm$ 标准偏差。

### 2.2 测径颗粒与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的变化趋势

以往研究表明, SPAMS所测量的测径颗粒(SIZE)与APS测得的颗粒数浓度趋势一致, 可在一定程度上反应颗粒物的污染情况<sup>[31]</sup>。本研究由于没有APS的同步观测, 可以通过 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度与SIZE的相关性分析来判断数据的有效性。图1为3个站点的SIZE与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的相关性(小时值), 高新区、航空港区、中原区的回归分析系数为 $R = 0.67, 0.66, 0.86$ 。SIZE与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度之间具有较好的相关性, 表明SPAMS的观测数据能

够在一定程度上反映细颗粒物的污染状况。

### 2.3 中原区峰面积/数浓度与离线多组分质量浓度的相关性

如图2所示, 中原区EC峰面积与质量浓度的相关性在校正前后( $R = 0.11$ 和 $0.18$ )很低, 可视为不相关。SPAMS在不同粒径段对单颗粒的检测效率差别较大, 且检测效率随时间和粒径可能随时发生改变, 因此很难固定一个经验参数来根据实测的单颗粒数实时计算大气中的总颗粒数<sup>[32-33]</sup>, 同时由于大气中EC颗粒的粒径多集中在200 nm以

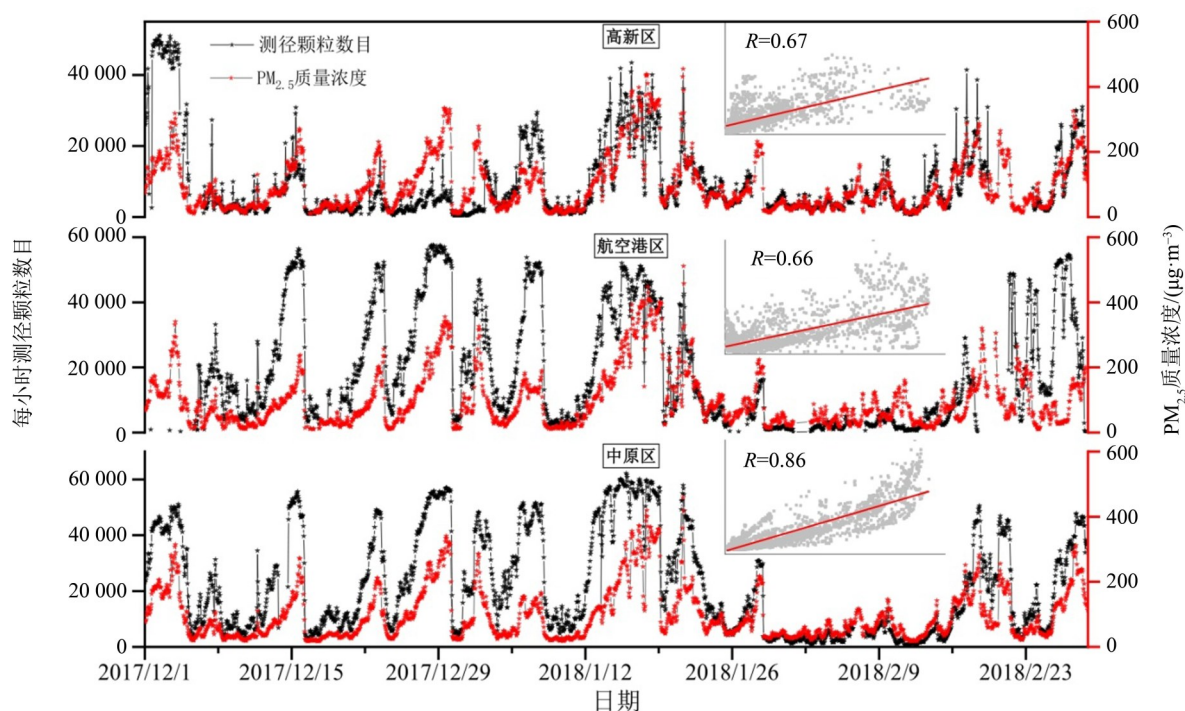


图1 测径颗粒(SIZE)与PM<sub>2.5</sub>质量浓度的相关性分析

Fig. 1 Analysis of the correlation between ionized single particles and mass concentration of PM<sub>2.5</sub>

下<sup>[34]</sup>, 而SPAMS检测效率最高的粒径段是400~800 nm, 导致了EC单颗粒数浓度与质量浓度的相关性很低。如图3所示, 本研究分别利用了示踪离子法(根据特征离子提取)和自适应共振理论神经网络(ART-2a, adaptive resonance theory-based neural network)算法对EC与质量浓度的相关性进行了分析。根据付怀于等<sup>[11]</sup>对EC的提取条件分析, 图3(A)提取的特征离子为<sup>12</sup>C<sup>+</sup>、<sup>±36</sup>C<sub>3</sub><sup>+/-</sup>、<sup>48</sup>C<sub>4</sub><sup>-</sup>, 限定相对峰面积大于0.005; 图3(B)提取的特征离子为<sup>±12n</sup>C<sub>n</sub><sup>+/-</sup> ( $n \leq 6$ ); 图3(C)提取的特征离子为<sup>±12</sup>C<sup>+/-</sup>、<sup>24</sup>C<sub>2</sub><sup>-</sup>、<sup>±36</sup>C<sub>3</sub><sup>+/-</sup>、<sup>±60</sup>C<sub>5</sub><sup>+/-</sup>、<sup>±72</sup>C<sub>6</sub><sup>+/-</sup>, 限定相对峰面积大于0.005; 图3(D)为ART-2a方法提取的EC, 相似度与学习效率设置为0.85和0.05。结果表明: 不同提取方法( $R \leq 0.03$ )并不能提高EC的定量化效果, 这可能与SPAMS、Sunset ECOC分析仪对EC单颗粒的提取原理不一致有关, 结合以上情况, 尚无法通过相关性分析建立EC单颗粒与质量浓度的定量关系。

OC峰面积与质量浓度的相关性在校正前后分别为 $R = 0.62$ 和 $0.64$ , 达到中度相关。如图4所示, 中原区硫酸盐、硝酸盐和铵盐峰面积与质量浓度的相关性相比未校正都有明显的提升, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>从0.68提升到0.80, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>从0.39提升到0.68, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>从0.60提升到0.81, 其中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>提升最明显, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>校正后为高度相关。如图5所示, EC数浓度与质量浓度的相关性虽然比峰面积与质量浓度的相关性高, 但仍只达到低度相关( $R = 0.29$ 和 $0.39$ ), 其他4种组分数浓度与质量浓度的相关性(图6)在校正前后与峰面积和质量浓度的相关性数值相似, 其中NH<sub>4</sub><sup>+</sup>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>校正后为高度相关。整体来看, 数浓度与质量浓度的相关性普遍优于峰面积与质量浓度的相关性。

#### 2.4 高新区、航空港区峰面积/数浓度与离线多组分质量浓度的相关性

如表2所示, 高新区EC峰面积与质量浓度无相关性( $R = -0.13$ 和 $-0.12$ ), OC峰面积与质量浓度相关性为0.45, 校正后提升到0.61, 呈中度相关。硫酸盐、硝酸盐和铵盐峰面积与质量浓度普遍呈中度相关, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>从0.71提升到0.78, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>从0.63提升到0.78, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>校正前后均为0.77。EC数浓度与质量浓度依然是负相关, OC数浓度与质量浓度呈中度相关( $R = 0.67$ 和 $0.69$ ), 略好于OC峰面积与质量浓度的相关性。铵盐、硫酸盐和硝酸盐数浓度与质量浓度的相关性: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>( $R = 0.76$ 和 $0.83$ )、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>( $R = 0.77$ 和 $0.70$ )和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>( $R = 0.83$ 和 $0.79$ )。

航空港区EC峰面积与质量浓度在校正前后均不相关( $R = -0.02$ 和 $-0.08$ ), 未校正的OC峰面积

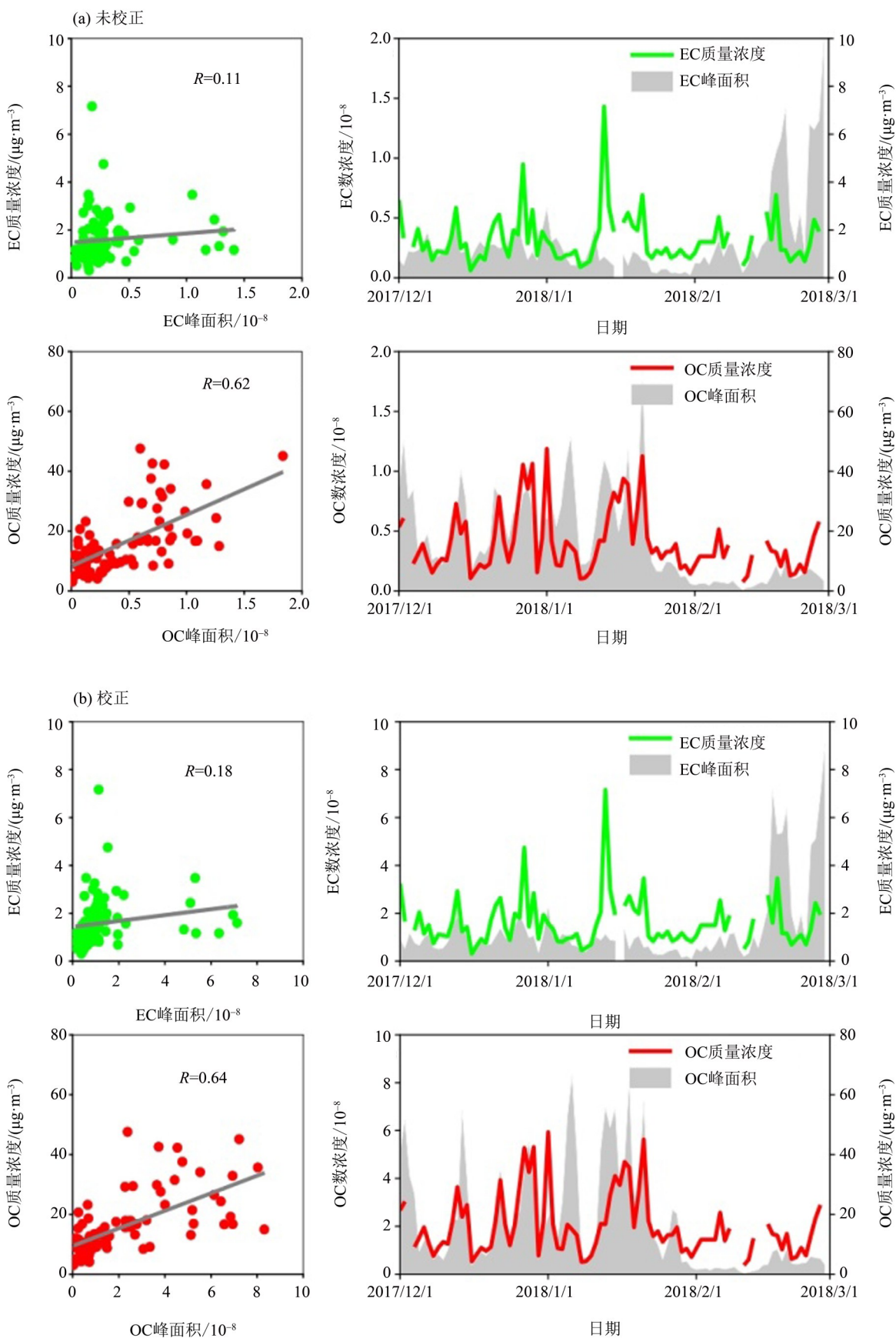


图2 中原区EC、OC峰面积与质量浓度日均值的相关性

Fig. 2 Correlations between the daily average peak area of EC and OC with their mass concentrations in Zhongyuan zone

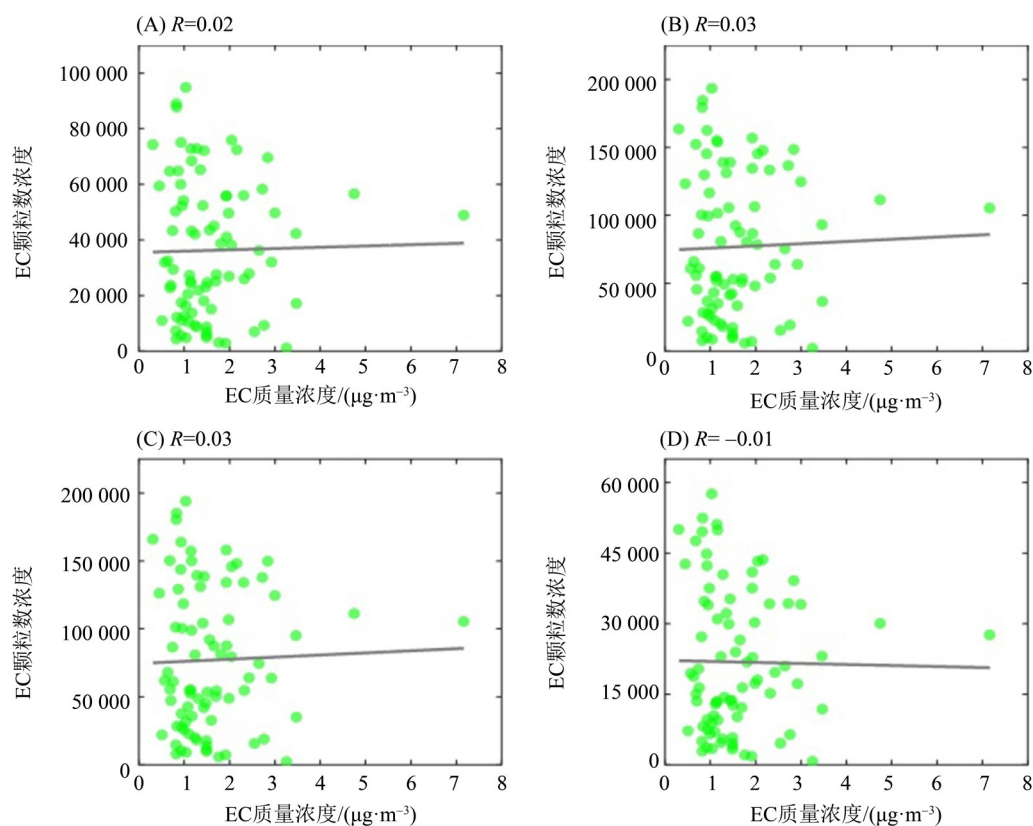


图3 中原区不同方法提取EC的数浓度与质量浓度日均值的相关性

Fig. 3 Correlations between the daily average number concentrations and their mass concentrations of EC extracted by different methods in Zhongyuan zone

与质量浓度无相关性,校正后为0.38呈低度相关。铵盐、硫酸盐和硝酸盐峰面积与质量浓度的相关性经过校正均有提升:  $\text{NH}_4^+$  ( $R=0.68$ 和 $0.77$ )、 $\text{SO}_4^{2-}$  ( $R=0.12$ 和 $0.49$ )、 $\text{NO}_3^-$  ( $R=0.36$ 和 $0.61$ ),其中 $\text{NO}_3^-$ 从低度相关提升到中度相关, $\text{SO}_4^{2-}$ 从不相关提升到低度相关。航空港区5种组分的数浓度与质量浓度的相关性和峰面积与质量浓度的相关性类似,EC数浓度与质量浓度仍然不相关,其他4种组分的相关性系数在校正后也都有明显提升。

综上,3个站点的相关性分析结果表明,SPAMS测量的结果中EC、OC、硫酸盐、硝酸盐和铵盐与对应的质量浓度在中原区的相关性最好,这与2.2小节中测径颗粒数浓度与 $\text{PM}_{2.5}$ 质量浓度的相关性结果一致,且不同组分数浓度与质量浓度相关性普遍优于峰面积与质量浓度相关性。EC单颗粒的数浓度和峰面积与其质量浓度的相关性始终很低,表明无法通过相关性分析建立EC单颗粒与质量浓度的定量关系;OC单颗粒与质量浓度的相关性从低度相关到中度相关分布,表明对OC单颗粒的定量较为勉强,可能需要摸索不同的特

征离子提取条件,优化OC单颗粒的特征离子选取标准;硫酸盐、硝酸盐和铵盐的单颗粒与质量浓度都有中度以上的相关性,这与Zhou等<sup>[20]</sup>的结论类似,且校正后的单颗粒数浓度与质量浓度的相关性最好,因此可以通过相关性建立半定量系数,从而通过SPAMS的测量结果半定量硫酸盐、硝酸盐和铵盐的质量浓度。但是因为不同观测点的大气环境差异较大,因此半定量的系数也会出现很大差别,建议在每个观测地点选取一段时期用相关性方法建立半定量系数;然后,在SPAMS长期监测过程中,采用三者的半定量系数和数浓度关系估算其质量浓度。

此外,我们还将本研究的相关性系数与Jeong等<sup>[18]</sup>和Zhou等<sup>[20]</sup>的单颗粒定量研究进行了对比,如表3所示。结果表明,EC的相关性普遍低于其他组分,提升EC的定量结果可能需要进一步提升仪器的性能或者改进相关测量参数。有机碳、硫酸盐、硝酸盐和铵盐的定量化系数几乎大于0.5,表明通过SPAMS观测,再优化OC特征离子提取标准,基本可以实现对这些化学组分的半定量化分

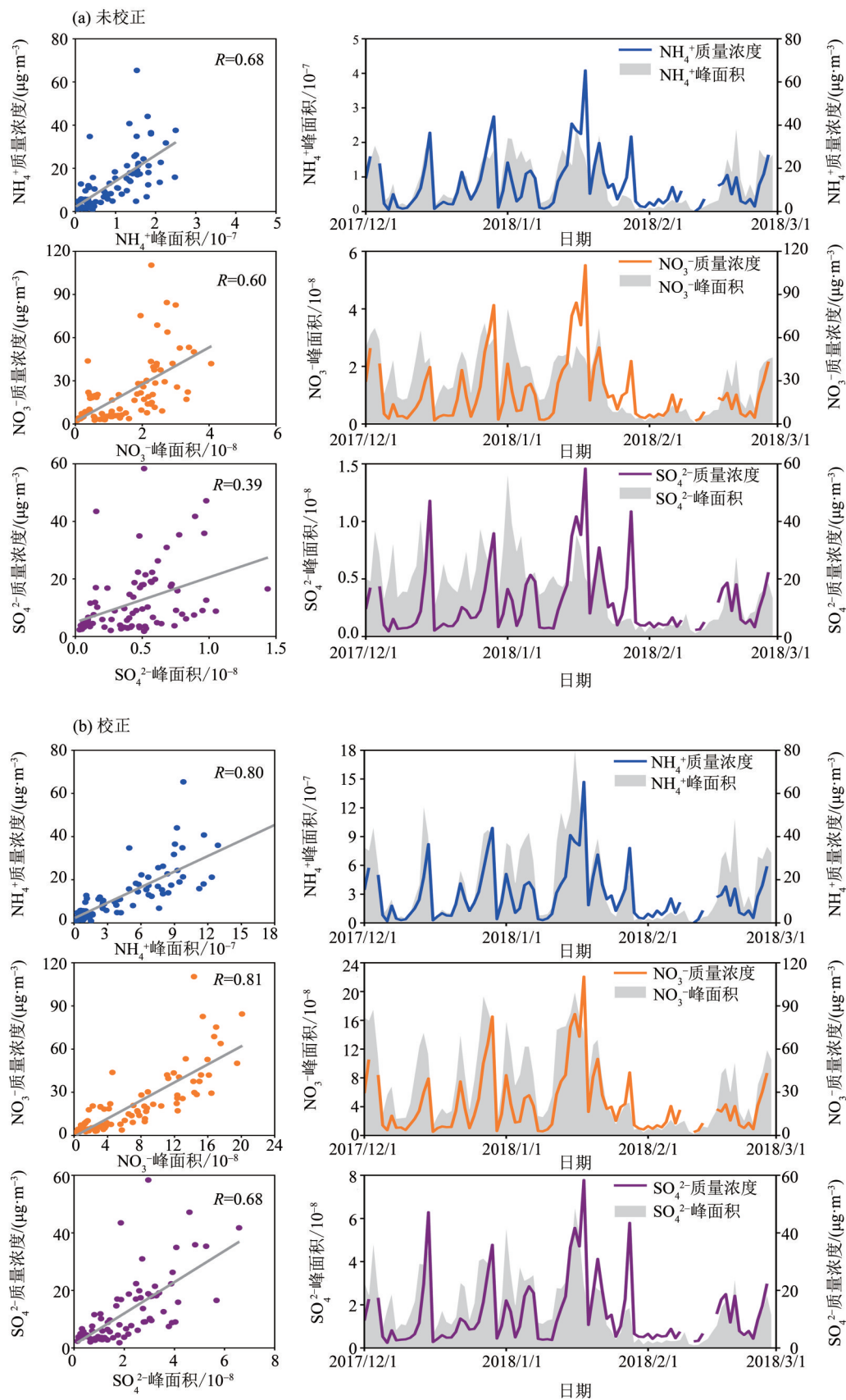


图 4 中原区硫酸盐、硝酸盐和铵盐峰面积与质量浓度日均值的相关性

Fig. 4 Correlations between the daily average peak area of sulfate, nitrate and ammonium with their mass concentrations in Zhongyuan zone

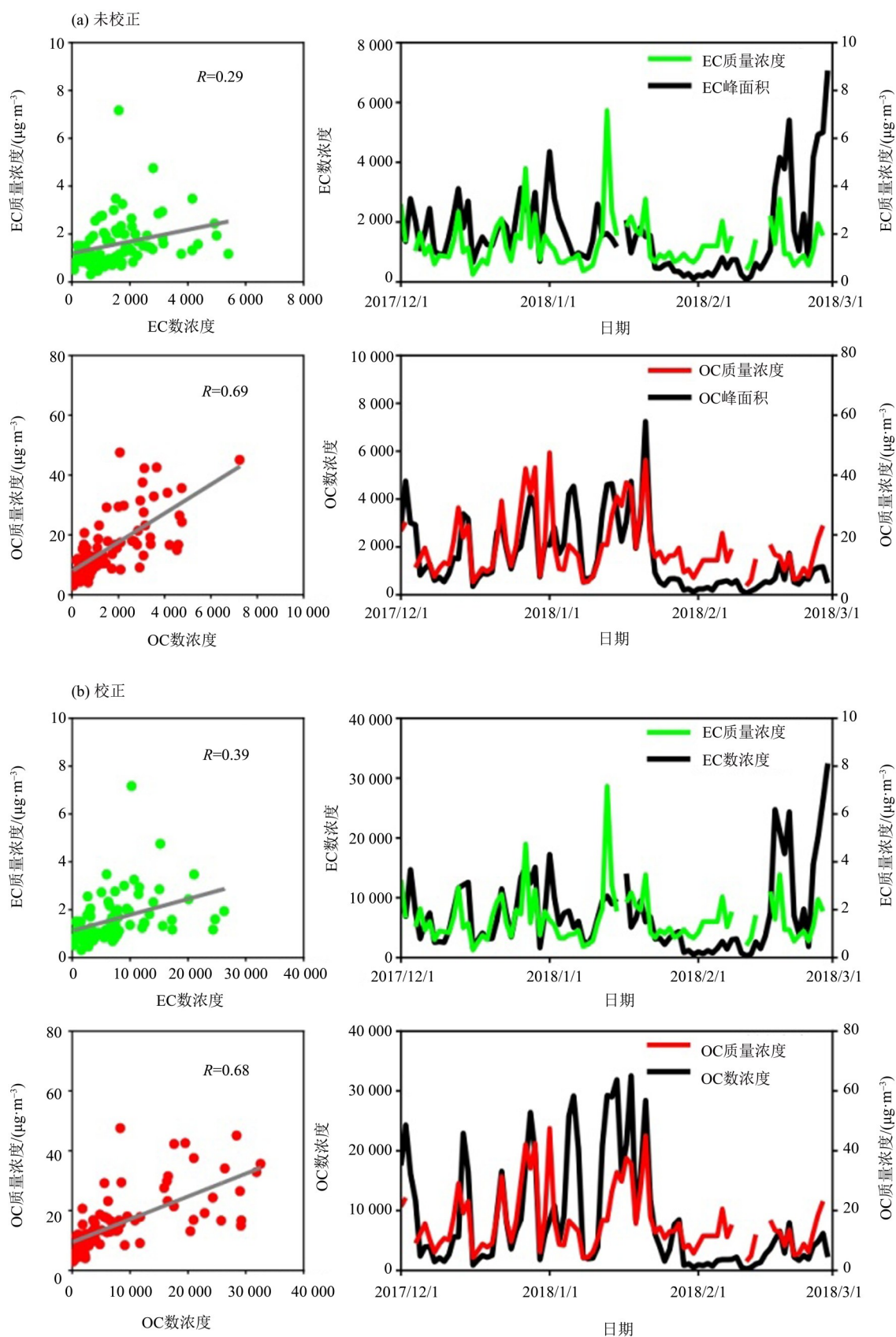


图5 中原区EC、OC数浓度与质量浓度日均值的相关性

Fig. 5 Correlations between the daily average number concentration of EC and OC with their mass concentrations in Zhongyuan zone

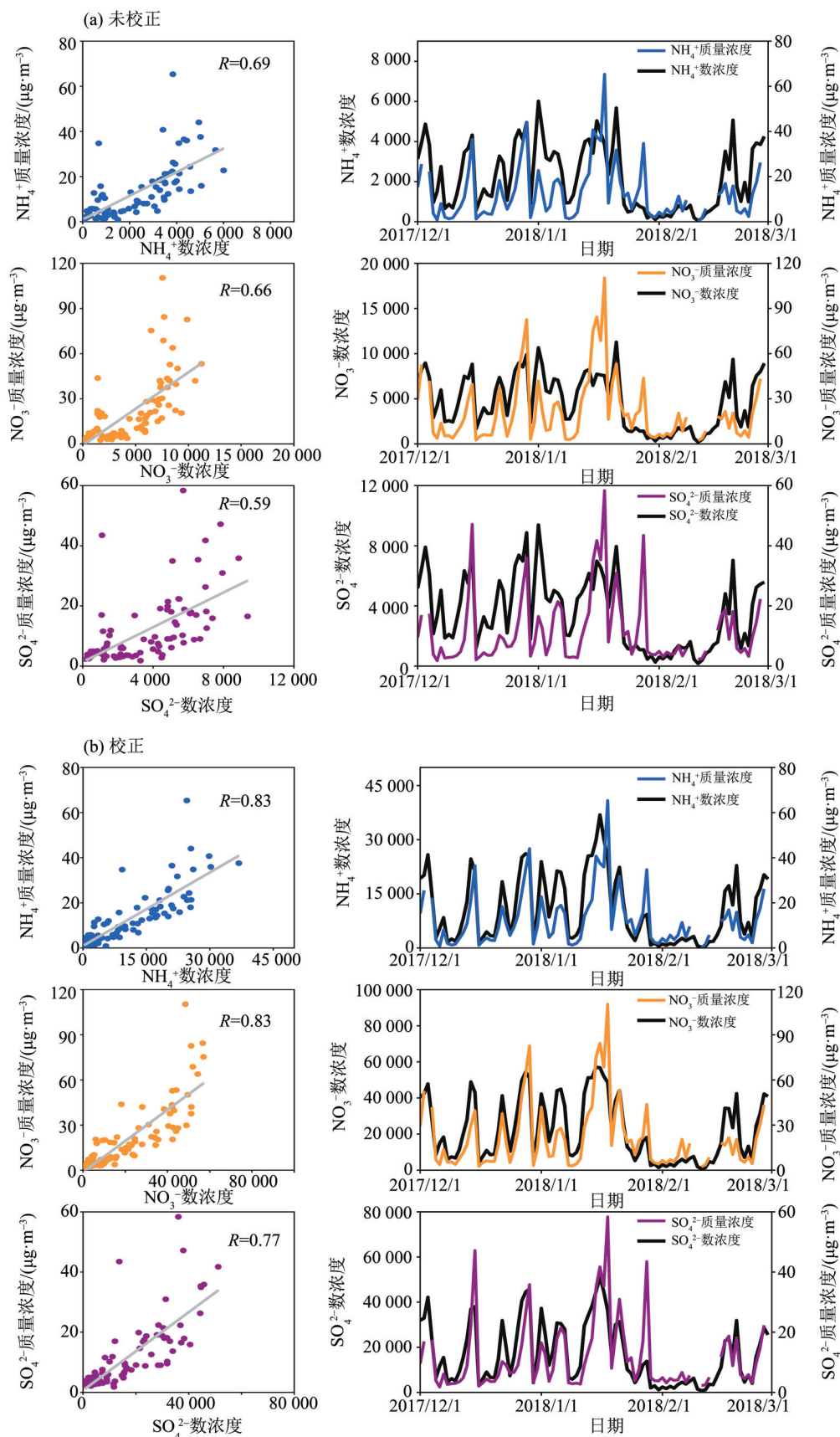


图6 中原区硫酸盐、硝酸盐和铵盐数浓度与质量浓度日均值的相关性

Fig. 6 Correlations between the daily average number concentration of sulfate, nitrate and ammonium with their mass concentrations in Zhongyuan zone

表2 高新区、航空港区5种组分峰面积、数浓度与质量浓度的相关性  
Table 2 Correlations between the peak area, average number concentrations and mass concentrations of 5 components in Gaoxin zone and Airport area

采样点	相关性	是否校正	元素碳	有机碳	硫酸盐	硝酸盐	铵盐
高新区	峰面积与质量浓度	未校正	-0.13	0.45	0.63	0.77	0.71
		校正	-0.12	0.61	0.78	0.77	0.78
	数浓度与质量浓度	未校正	-0.15	0.67	0.77	0.83	0.76
		校正	-0.09	0.69	0.70	0.79	0.83
航空港区	峰面积与质量浓度	未校正	-0.02	0.14	0.12	0.36	0.68
		校正	-0.08	0.38	0.49	0.61	0.77
	数浓度与质量浓度	未校正	-0.07	0.40	0.36	0.48	0.62
		校正	-0.12	0.59	0.62	0.66	0.74

析。表3中,数浓度、相对峰面积与质量浓度的相关性比峰面积与质量浓度相关性好,表明数浓度和相对峰面积的使用有利于减少 SPAMS 半量化过程

中的不稳定性,是下一步尝试确定相关系数的优选对象。

表3 本文与已有研究中主要组分数浓度、峰面积、相对峰面积与质量浓度的相关性( $R$ )

Table 3 Correlations between average number concentrations, the peak area, the relative peak area and the mass concentration of major components ( $R$ )

文献来源	相关性	元素碳	有机碳	硫酸盐	硝酸盐	铵盐
本文	数浓度与质量浓度	0.39	0.68	0.77	0.83	0.83
	峰面积与质量浓度	0.18	0.64	0.68	0.81	0.80
Jeong 等 <sup>[18]</sup>	峰面积与质量浓度	0.38	0.51	0.59	0.65	0.57
	相对峰面积与质量浓度	0.33	0.57	0.58	0.70	0.44
Zhou 等 <sup>[20]</sup>	峰面积与质量浓度	0.58	0.88	0.77	0.71	0.77
	相对峰面积与质量浓度	0.57	0.88	0.80	0.79	0.78

### 3 结 论

为了探究 SPAMS 的定量能力,本研究通过郑州市3个站点的 SPAMS 和滤膜采样同步观测,分析了 EC、OC、硫酸盐、硝酸盐和铵盐数浓度/峰面积与各自质量浓度的相关性。主要结论有:

1) 中原区测径颗粒数与  $PM_{2.5}$  质量浓度的相关性最高,在量化分析时中原区相关性优于其他两区,因此测径颗粒数浓度与  $PM_{2.5}$  质量浓度的相关性可能是评估 SPAMS 量化结果好坏的前提条件。

2) 校正前后 EC 单颗粒的数浓度和峰面积与

其质量浓度的相关性始终很低,表明尚无法通过相关性分析建立 EC 单颗粒与质量浓度的定量关系;OC 单颗粒与质量浓度的相关性从低度相关到中度相关分布,未来可通过优化 OC 单颗粒的特征离子选取标准实现 OC 的半量化分析;硫酸盐、硝酸盐和铵盐单颗粒与质量浓度都有中度以上的相关性,且校正后的单颗粒数浓度与质量浓度的相关性最好,因此可以通过相关性建立硫酸盐、硝酸盐和铵盐的半定量系数,从而通过 SPAMS 的测量结果半定量硫酸盐、硝酸盐和铵盐的质量浓度。

## 参考文献:

- [1] 权建农,徐祥德,贾星灿,等.影响我国霾天气的多尺度过程[J].科学通报,2020,65(9):810-824.
- [2] 李占清.气溶胶对中国天气、气候和环境影响综述[J].大气科学学报,2020,43(1):76-92.
- [3] ZHANG G H, HAN B X, BI X H, et al. Characteristics of individual particles in the atmosphere of Guangzhou by single particle mass spectrometry [J]. Atmospheric Research, 2015, 153:286-295.
- [4] ZHANG G H, BI X H, LOU S R, et al. Source and mixing state of iron-containing particles in Shanghai by individual particle analysis [J]. Chemosphere, 2014, 95: 9-16.
- [5] ZHANG G H, BI X H, LI L, et al. Mixing state of individual submicron carbon-containing particles during spring and fall seasons in urban Guangzhou, China: A case study [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(9):4723-4375.
- [6] BI X H, ZHANG G H, LI L, et al. Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China[J]. Atmospheric Environment, 2011, 45(20) :3447-3453.
- [7] 庄壹,成春雷,翁翔,等.减排管控期厦门市大气中挥发性有机物浓度变化特征及来源分析[J].分析化学,2019,47(6):890-898.
- [8] 冯新宇.利用单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)研究太原市冬季一次雾霾天气的污染特征及成因[J].环境化学,2019,38(1):177-185.
- [9] 于兴娜,时政,马佳,等.南京江北新区大气单颗粒来源解析及混合状态[J].环境科学,2019,40(4) :1521-1528.
- [10] 刘琴,张继科,黄小娟,等.成都春季气溶胶理化性质及不同时段污染特征[J].中国环境科学,2019,39(12):5009-5017.
- [11] 付怀于,闫才青,郑玫,等.在线单颗粒气溶胶质谱 SPAMS对细颗粒物中主要组分提取方法的研究[J].环境科学,2014,35(11):4070-4077.
- [12] ALLEN J O, BHAVE P V, WHITEAKER J R, et al. Instrument busy time and mass measurement using aerosol time-of-flight mass spectrometry [J]. Aerosol Science and Technology, 2006, 40(8) :615-626.
- [13] FERGENSON D P, SONG X H, RAMADAN Z, et al. Quantification of ATOFMS data by multivariate methods [J]. Analytical Chemistry, 2001, 73(15):3535-3541.
- [14] GROSS D S, GÄLLI M E, SILVA P J, et al. Relative sensitivity factors for alkali metal and ammonium cations in single-particle aerosol time-of-flight mass spectrometry [J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(2) :416-422.
- [15] BHAVE P V, KLEEMAN M J, ALLEN J O, et al. Evaluation of an air quality model for the size and composition of source-oriented particle classes [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(10) :2154-2163.
- [16] QIN X Y, BHAVE P V, PRATHER K A. Comparison of two methods for obtaining quantitative mass concentrations from aerosol time-of-flight mass spectrometry measurements [J]. Analytical Chemistry, 2006, 78(17) :6169-6178.
- [17] SPENCER M T, PRATHER K A. Using ATOFMS to determine OC/EC mass fractions in particles [J]. Aerosol Science & Technology, 2006, 40(8) :585-594.
- [18] JEONG C-H, MCGUIRE M L, GODRI K J, et al. Quantification of aerosol chemical composition using continuous single particle measurements [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(236) :7027-7044.
- [19] HEALY R M, SCIARE J, POULAIN L, et al. Quantitative determination of carbonaceous particle mixing state in Paris using single-particle mass spectrometer and aerosol mass spectrometer measurements [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(18) :9479-9496.
- [20] ZHOU Y, HUANG X H, GRIFFITH S M, et al. A field measurement based scaling approach for quantification of major ions, organic carbon, and elemental carbon using a single particle aerosol mass spectrometer [J]. Atmospheric Environment, 2016, 143:300-312.
- [21] GEMAYEL R, TEMIME-ROUSSEL B, HAYECK N, et al. Development of an analytical methodology for obtaining quantitative mass concentrations from LAAP-ToF-MS measurements [J]. Talanta, 2017, 174: 715-724.
- [22] SHEN X, SAATHOFF H, HUANG W, et al. Understanding atmospheric aerosol particles with improved particle identification and quantification by single-particle mass spectrometry [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(4) :2219-2240.
- [23] 刘玺,孔少飞,郑淑睿,等.春节前后华北平原农村地区浓度及来源[J].中国环境科学,2019,39(8) :3169-3177.
- [24] XU Z N, HUANG X, NIE W, et al. Influence of synoptic condition and holiday effects on VOCs and ozone production in the Yangtze River Delta region, China

- [J]. *Atmospheric Environment*, 2017, 168: 112-124.
- [25] 王新辉, 苏林, 陶明辉, 等. 基于星地同步观测的华北平原中部背景地区冬季霾污染过程[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(6): 1610-1620.
- [26] 王维思, 王楠, 高玉娟, 等. 2019年郑州冬、春季重污染期间PM<sub>2.5</sub>污染特征分析[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(5): 1594-1603.
- [27] 郭蒙蒙, 姜楠, 王申博, 等. 郑州市2014-2017年大气污染特征及气象条件影响分析[J]. *环境科学*, 2019, 40(9): 3856-3867.
- [28] TAO M H, CHEN L F, SU L, et al. Satellite observation of regional haze pollution over the North China Plain [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2012, 117: D12.
- [29] LI L, HUANG Z X, DONG J G, et al. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles [J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 2011, 303(2): 118-124.
- [30] DALL'OSTO M, BEDDOWS D C S, KINNERSLEY R P, et al. Characterization of individual airborne particles by using aerosol time-of-flight mass spectrometry at Mace Head, Ireland [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2004, 109: D21.
- [31] CHEN K, YIN Y, KONG S F, et al. Size-resolved chemical composition of atmospheric particles during a straw burning period at Mt. Huang (the Yellow Mountain) of China [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 84: 380-389.
- [32] DALL'OSTO M, HARRISON R, BEDDOWS D, et al. Single-particle detection efficiencies of aerosol time-of-flight mass spectrometry during the North Atlantic marine boundary layer experiment [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(16): 5029-5035.
- [33] ZAUSCHER M D, WANG Y, MOORE M, et al. Air quality impact and physicochemical aging of biomass burning aerosols during the 2007 San Diego wildfires [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(14): 7633-7643.
- [34] MASSOLI P, ONASCH T B, CAPPALINO C D, et al. Characterization of black carbon-containing particles from soot particle aerosol mass spectrometer measurements on the R/V Atlantis during CalNex 2010 [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(6): 2575-2593.

(责任编辑 王海蓉)