



桂华侨, 博士, 研究员, 博士生导师, 中科院合肥物质科学研究院安徽光机所环境光学中心副主任, 兼任中国仪器仪表学会委员光机电分会、安徽省物理学会理事。2019 年被授予“有突出贡献中青年专家”称号, 2021 年入选国家级科技创新领军人才。2001 年在安徽大学获得理学学士学位, 2006 年在中国科学技术大学获得光学博士学位。长期从事环境空气与移动源细颗粒物监测技术研究工作, 研发了大气细颗粒物粒径谱、消光特性等在线监测技术设备, 得到应用和转化, 并服务于我国重大活动的空气质量保障和效果评估、机动车超细颗粒物实际工况排放评估。主持了国家重点研发计划、科技部与澳门联合资助项目、国家自然科学基金、国家重大科学仪器设备开发专项任务等 10 余项科研项目, 在国际学术期刊发表论文 70 余篇, 获中国授权发明专利 50 余项、美国授权发明专利 5 项, 获得国家科学技术进步二等奖 1 项(排名 3)、安徽省科学技术一等奖 1 项(排名 3)。



移动扫码阅读

解智博, 桂华侨, 张礁石, 等. 大气细颗粒物测量技术研究新进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(2): 16-29.

XIE Zhibo, GUI Huaqiao, ZHANG Jiaoshi, et al. Measurement techniques new progress of atmospheric fine particles [J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(2): 16-29.

大气细颗粒物测量技术研究新进展

解智博^{1,2}, 桂华侨^{1,2,*}, 张礁石^{1,2}, 杨波^{1,2}, 康士鹏^{1,2}, 魏秀丽^{1,2},

余同柱^{1,2}, 杨义新^{1,2}, 刘建国^{1,2}, 刘文清^{1,2}

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院 安徽光学精密机械研究所 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031; 2. 安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 大气细颗粒物污染对区域环境、全球气候和人体健康均具有重要影响, 因此大气细颗粒一直是污染防治的重点和难点之一。近年来, 特别是我国大气污染防治计划的持续推进, 大气细颗粒物污染问题已得到显著改善, 同时也伴随着一系列测量技术的长足发展。本文针对大气细颗粒物数浓度、粒径分布、化学组成等物理化学参数信息, 综述了近年来大气细颗粒物测量技术的发展与应用状况。对于细颗粒物数浓度测定, 主要分为扩散荷电计数和凝结粒子计数两类, 前者主要适用于燃烧排放场景, 后者则适用于城市空气低浓度测量场景; 对于细颗粒粒径测量, 主要分为单颗粒粒径和整体粒径谱分析两类, 单颗粒粒径多采用电子显微和光学显微方式, 整体粒径谱分析主要为电迁移分级方式; 对于细颗粒物组分测定, 主要以气溶胶质谱与光谱分析为主。最后, 面向大气颗粒物演变机制研究与智能化监测监管新需求, 展望了未来大气细颗粒物将向多参数综合表征、动态过程快速测量、高性能微纳传感等方向发展。

关键词: 大气细颗粒物; 数浓度; 粒径; 组分; 在线测量

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2023)02-0016-14

Measurement techniques new progress of atmospheric fine particles

XIE Zhibo^{1,2}, GUI Huaqiao^{1,2,*}, ZHANG Jiaoshi^{1,2}, YANG Bo^{1,2}, KANG Shipeng^{1,2},
WEI Xiuli^{1,2}, YU Tongzhu^{1,2}, YANG Yixin^{1,2}, LIU Jianguo^{1,2}, LIU Wenqing^{1,2}

(1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Key Laboratory of Optical Monitoring

收稿日期: 2023-03-02; 责任编辑: 金丽丽

DOI: 10.20078/j.eep.20230308

基金项目: 中国工程院战略研究与咨询项目(2022-06-02, 2021-XBZD-13-29); 安徽省科技基金(202003a07020005, 1908085MD114, 2108085MD139); 中科院合肥研究院院长基金(BJPY2021A04, YZJJ2022QN04)

作者简介: 解智博(1993—)男, 河北石家庄人, 博士后, 主要研究方向为大气颗粒物吸湿特性。E-mail: zbxie@aiofm.ac.cn

通讯作者: 桂华侨(1979—)男, 安徽潜山人, 研究员, 主要研究方向为大气颗粒物在线监测技术。E-mail: hqgui@aiofm.ac.cn

Technology for Environment, Hefei 230031, China)

Abstract: Atmospheric fine particle pollution has an important impact on regional environment, global climate and human health, so it has been one of the key and difficult points of air pollution prevention and control. In recent years, due to the continuous promotion of China's air pollution prevention and control plan, the problem of atmospheric fine particle pollution has been significantly improved, and the relevant measurement technology has also made considerable progress. In this paper, the development and application of atmospheric fine particle measurement technology in recent years are reviewed based on the information of physical and chemical parameters such as atmospheric fine particle number concentration, particle size distribution and chemical composition. For the measurement of fine particle number concentration, it mainly includes diffusion charge counting and condensation particle counting. The former is mainly applicable to the combustion emission scenario, and the latter is applicable to the urban air low concentration scenario. For the measurement of fine particle size, it mainly involves single particle size and overall particle size spectrum analysis. The single particle size is mostly determined by electron microscopy and optical microscopy, and the particle size spectrum analysis is mainly determined by electro migration classification. For the component measurement of fine particles, aerosol mass spectrometry and spectral analysis are mainly used. Finally, in view of the new requirements of research on the evolution mechanism of atmospheric particulates and intelligent monitoring and supervision, this paper discusses the future development of atmospheric fine particulates in multi-parameter comprehensive characterization, rapid measurement of dynamic processes, high-performance micro-nano sensors and other directions.

Keywords: Atmospheric fine particle; Number concentration; Particle size; Chemical composition; On-line measurement

0 引言

大气细颗粒物($PM_{2.5}$)污染是全球性重要环境问题之一,也是我国大气污染防治的重点。以我国京津冀地区为例,中国环境监测总站在2022年12月的全国城市空气质量报告指出京津冀及周边地区“2+26”城市平均空气质量优良天数比例为68.3%,同比增长1.0%,但是超标天数全部以大气细颗粒物为首要污染物。此外,《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》明确要求,“地级及以上城市 $PM_{2.5}$ 浓度下降10%,基本消除重污染天气”。目前,我国 $PM_{2.5}$ 防治已经进入深水区, $PM_{2.5}$ 污染成因复杂,精细化治理大气复合污染的创新思想来源于对大气物理、化学过程的深入认知。因此,精准探测真实大气环境条件下大气细颗粒物的物理化学变化过程,获取其理化特性及其变化规律,是揭示大气细颗粒物的成因、发展机制的重要前提。

近年来,基于外场观测和实验室模拟的大气细颗粒物演化机制研究取得显著进展,研究结论既包括基于整体样品分析的大气细颗粒物

粒径和组分演变结果,也包括基于单颗粒观测手段的颗粒物相态组分变化特征。与此同时,针对大气细颗粒物的数浓度、粒径、组分等特征参数测量技术也得到了迅速发展,具体涉及到静电和光学计数、电迁移粒径、电子和光学显微成像、离子质谱和分子光谱等颗粒物的理化特性测量技术。

本文总结了近五年国内外在大气细颗粒物测量技术方面的研究工作,介绍了不同测量技术的原理和应用场景,阐述了其在大气颗粒测量过程中的优点和不足,并对未来的发展趋势进行了展望。

1 大气细颗粒物数浓度测量

大气细颗粒物数浓度是用来度量环境大气颗粒物污染的重要参数,常用单位体积空气中所含的一定尺度范围内颗粒物的数目来表示。一般常利用颗粒物对光的散射特性对其进行直接计数,也可通过测量颗粒物带电荷量来间接测量。

1.1 扩散荷电法

扩散荷电(DC, Diffusion Charging)测量方法,

通常用于 10 nm 及以上粒径颗粒物的数浓度测量,首先使颗粒物带电,然后对其带电量进行测量^[1]。瑞士西北应用科学大学 Fierz 等于 2000 年提出一种基于扩散荷电和静态法拉第杯(Faraday cup)静电计的颗粒物测量方案(如图 1 所示)^[2],颗粒物经单极性荷电器带电后被两级法拉第杯收集;通过两级法拉第杯各自收集的粒子产生的静电计电流比值得出平均粒径,结合采样流量、颗粒物带电量和静电计电流之和反演得到颗粒物数浓度值;芬兰国家卫生研究所 Lanki 等于 2010 年提出一种基于扩散荷电和动态法拉第杯静电计的颗粒物测量方案^[3],颗粒物进入动态法拉第杯后首先经由扩散荷电器荷电,通过测量流过且不接触内部电极的带电粒子产生的感应微电流来表征带电粒子的电荷量,利用颗粒物进出口的微电流差反演出数浓度。

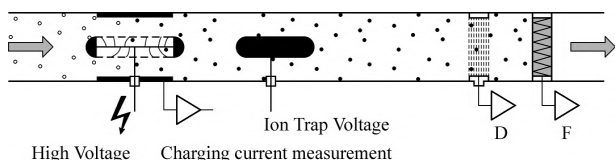


图 1 基于扩散荷电和静态法拉第杯静电计的颗粒物测量方案^[2]

Fig. 1 Particle measurement scheme based on diffusion charge and static Faraday cup electrometer^[2]

近年来国外基于扩散荷电测量方法进行了大量理论与实验研究。2010 年,美国明尼苏达大学 Wang 等^[4]采用感应电流动态测量方法对颗粒物的带电量与其表面积的反演算法进行了研究;2014 年,瑞士西北应用科学大学 Fierz 等^[5]将此方法应用于环境颗粒物浓度的测量,深入分析了脉冲荷电电流作用下感应电流信号与颗粒物数浓度的关系;2019 年,奥地利格拉茨技术大学 Schriebl 等^[6]在 Fierz 研究的基础上,预测了带电气溶胶运动产生的瞬态电流信号,但脉冲高压源的使用增加了系统的复杂程度。国内主要侧重基于扩散荷电测量方法开展对颗粒物荷电机理的研究,如浙江大学^[7-8]、江苏大学^[9]和中国科学院合肥物质科学研究院^[10-11],浙江大学 Xu 等^[7-8]将电流静态测量方法应用于颗粒物在静电场中的荷电机理的研究;江苏大学吕俊翔等^[9]基于静态电流测量方法搭建了柴油机颗粒物荷电量测量系统,探究不同参数对颗粒物荷电特性的影响;中国科学院合肥物质科学研究院 Yang 等^[10-11]基于静态电流测量方法开展了颗粒物荷电和微弱电流信号探测机

理的研究,提出一种带离子阱的对冲荷电方法,可有效提高粒子荷电效率;设计了一种高灵敏度、低噪声、宽范围(± 500 pA)的静态法拉第杯静电计,该静电计均方差噪声和峰值噪声分别为 0.31 fA 和 1.55 fA。

自我国机动车排放实施国五、国六法规以来,国内的荷电法计数已经得到了极大的发展。历经数十年的研究,基于扩散荷电法的超细颗粒物数浓度测量技术、基于荷电法的颗粒物粒径测量计数已经发展到比较成熟的水平。荷电法计数测量方案的发展对大气污染治理具有重要意义,该技术研发正在向着小型化、高温原位采样以及高分辨率的方向发展,在移动污染源排放测试中更准确、更迅速地获得快速变化的颗粒物排放规律。

1.2 凝结粒子计数

基于颗粒物的光散射特性,可利用光电探测器对颗粒物通过光束产生散射光信号进行测量,通过精确设计颗粒物喷嘴,使颗粒物以单颗粒形式依次通过光束,并对散射光信号的脉冲进行计数,可获得颗粒物的数浓度。这种方法的测量精度很高,但受限于纳米级颗粒物对光的散射效率低,无法对 100 nm 以下颗粒物数浓度进行直接测量。为了克服这一困难,美国 TSI 公司 Agarwal and Sem^[12]设计了凝结粒子计数器(Condensation Particle Counter, CPC),利用颗粒物在过饱和蒸汽环境中凝结生长的特性将纳米级颗粒物“放大”至光学可探测的微米级尺寸,再利用传统光学计数方法进行数浓度测量。

CPC 通常使用正丁醇^[13]或水作为工作液^[14],通过制冷或加热方式产生过饱和蒸汽环境,促进蒸汽分子向颗粒物表面凝结使颗粒物粒径增长。由于 CPC 腔内过饱和度分布不均,导致部分颗粒物无法活化为液滴,进而无法被光学检测技术。因此 CPC 系统的迭代是不断突破其粒径检测下限的过程,通常用 D_{50} 表示 CPC 的粒径检测下限,即计数效率为 50% 对应的颗粒物粒径大小。被测颗粒物粒径越小,其活化所需的过饱和度越高,商业化的 TSI 醇基 CPC(model 3750) D_{50} 为 7 nm。一般可通过增大 CPC 饱和腔与冷凝腔的温度差来提高过饱和度,但过高的过饱和度可能引起均相成核生成新粒子^[14],对 CPC 数浓度测量造成干扰。为了降低 D_{50} 下限,美国明尼苏达大学 McMurtry^[15]引入洁净的鞘气将被测颗粒物气流约束在冷凝腔中心线范围内,使颗粒物仅通过

高过饱和度区域,提高了颗粒物的活化效率,进一步提高了CPC的计数效率,基于这一特点改进的TSI醇基CPC3756,其 D_{50} 显著降低至2.5 nm。美国气溶胶动力公司Iida等^[16]研究发现低饱和蒸气压和高表面张力的工作液,可达到更高的过饱和度,且能抑制均相成核的发生。基于这一理论研究,清华大学Jiang等^[17]采用二甘醇作为工作液,实现了对1 nm颗粒物的活化和测量,中国科学院合肥物质科学研究院Wang等^[18]设计了探测截止粒径可调的正丁醇基超细颗粒物凝结增长装置,通过温度窗口调节法,实现了4.5~26 nm范围内的探测截止粒径调节。

不同于醇基CPC,水基CPC的工作液环保且活化粒径下限更低^[16]。利用水的质量扩散系数高于空气的热扩散系数,产生有利于颗粒物活化的水蒸气过饱和环境。美国气溶胶动力公司Hering等^[14]设计了一种连续层流水基凝结粒子计数器(Water-based CPC,WCPC),在未引入鞘流的情况下可使 D_{50} 达到近4.8 nm。值得一提的是,由于不同颗粒物组分的亲水性差别,颗粒物的吸湿性会影响WCPC的最小活化粒径,如对于氯化钠颗粒物,WCPC的 D_{50} 为3.6 nm,而硫酸铵对应的 D_{50} 则为4.5 nm。然而,高达60℃的WCPC出口温度可能导致颗粒物中挥发性组分损失,为此Hering等^[19]提出了在WCPC出口处增加一级制冷腔,在不影响系统活化和计数效率的基础上,显著降低了WCPC出口气流的露点和水蒸气含量(图2)。进一步,通过增加可调节的系统温控参数设计,可实现WCPC的 D_{50} 动态可调的目的。目前,商业化TSI的WCPC 3789具有两个可调的 D_{50} (分别为2.2 nm和7.0 nm)。受限于CPC依赖持续供给的工作液,目前的CPC系统对于震动、倾斜等极端测量工况的适用性较低。Hering等设计了水自给的MAGIC CPC^[20],并成功应用于无重力环境的国际航天站的颗粒物数浓度测量^[21]。

凝结增长粒子计数方法提出和发展极大地提高了颗粒物数浓度测量的精度和灵敏度,被广泛应用于环境大气、超净室等颗粒物监测领域。下一步针对CPC技术的发展方向包括探索更多不同类型的工作液,综合全面的CPC系统结构和控制参数的优化等,以达到更高的活化和计数效率、更高的测量浓度上限和更快的响应时间^[23]。

目前基于扩散荷电和凝结粒子计数原理常用颗粒物数浓度测量设备及其参数见表1。

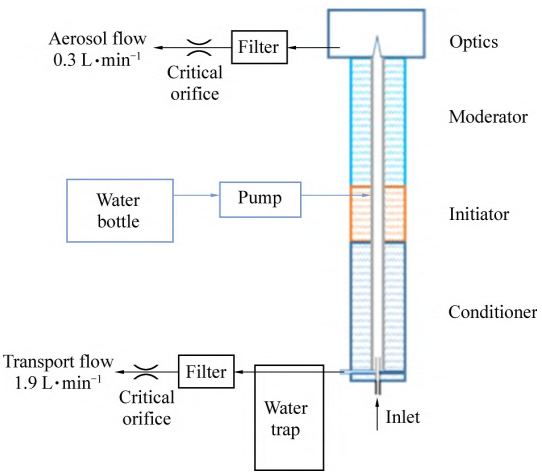


图2 水基CPC结构示意图^[22]

Fig. 2 Structural diagram of water CPC^[22]

表1 常用颗粒物数浓度测量设备及其参数
Table 1 Commonly used commercial instruments and parameters of particle number concentration

类型	原理	型号	最低粒径/nm	最高测量浓度/(#·cm ⁻³)
数 浓 度 测 量 设 备	扩散	AGHJ-PN100	23	10 ⁷ ^[11]
	荷电	Pegasor PPS-M	23	10 ⁹ ^[3]
	光学	TSI 9110	100	10 ⁵ ^[24]
	粒子	AGHJ M3201	4.5	2.65×10 ⁵ ^[18]
	凝结	TSI 3750	7.0	1×10 ⁵ ^[25]
	粒子	TSI 3756	2.5	3×10 ⁵ ^[26]
计 数 器	计数	TSI 3757	1.1	2×10 ⁵ ^[27]
		TSI 3789	2.2/7.0	

2 大气细颗粒物粒径测量

大气细颗粒物的粒径信息,是研究颗粒物爆发增长机制、源解析、直接和间接辐射强迫效应等方面的重要参量之一。目前,国内外对于大气细颗粒物粒径测量的方式大体可以分为单颗粒和多颗粒粒径测量两类。单颗粒粒径信息多采用单颗粒成像的方式反演得出,而多颗粒粒径信息通常基于电迁移筛分原理的等效粒径。

2.1 单颗粒成像粒径分析

2.1.1 电子显微成像

对于单颗粒成像粒径分析方式,按照成像原理的不同可分为电子显微成像、光学显微成像以及表面波成像等类别^[28]。对于电子显微成像技术,已广泛应用于实验室和外场采样观测研究,包括测量大气颗粒的组成、混合状态和形貌等。电子显微成像,沉积到基片上的颗粒物会以高能电

子束作为光源进行成像,常用到的设备主要包括环境扫描电子显微镜(ESEM)和环境透射电子显微镜(ETEM)。早在2002年,德国达姆施塔特工业大学 Ebert 等^[29]就提出了利用 ESEM 研究了粒径范围为 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 的 NaCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 Na_2SO_4 和 NH_4NO_3 单颗粒气溶胶的吸湿行为,其横向分辨率为 $8 \sim 15 \text{ nm}$ 量级,并且测量所得潮解点(Deliquescent Relative Humidity, DRH)和吸湿增长因子(Growth Factor, GF)与文献中发现的数值吻合较好。此外,ESEM 与能量色散 X 射线分析(Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)相结合,可以用于研究大气粒子相态分布和组分信息,如美

国德州农工大学 Hiranuma 等^[30]使用 ESEM 确定农业气溶胶样品中单个颗粒的吸水率与相对湿度(Relative Humidity, RH)的函数关系,并利用 EDS 对单个粒子的元素组成进行了补充测定。国内,北京大学 Bai 等^[31]提出利用 ESEM 以及自制的透射-散射电子成像装置和能量色散光谱仪对北京雾霾气溶胶颗粒(图3)和纯水溶性盐进行了原位观察和吸湿性分析。该成像方式有利于提高水化环境中混合颗粒的分辨率以及获取其内部理化信息,并为分析混合雾霾颗粒的相态分布提供补充信息。

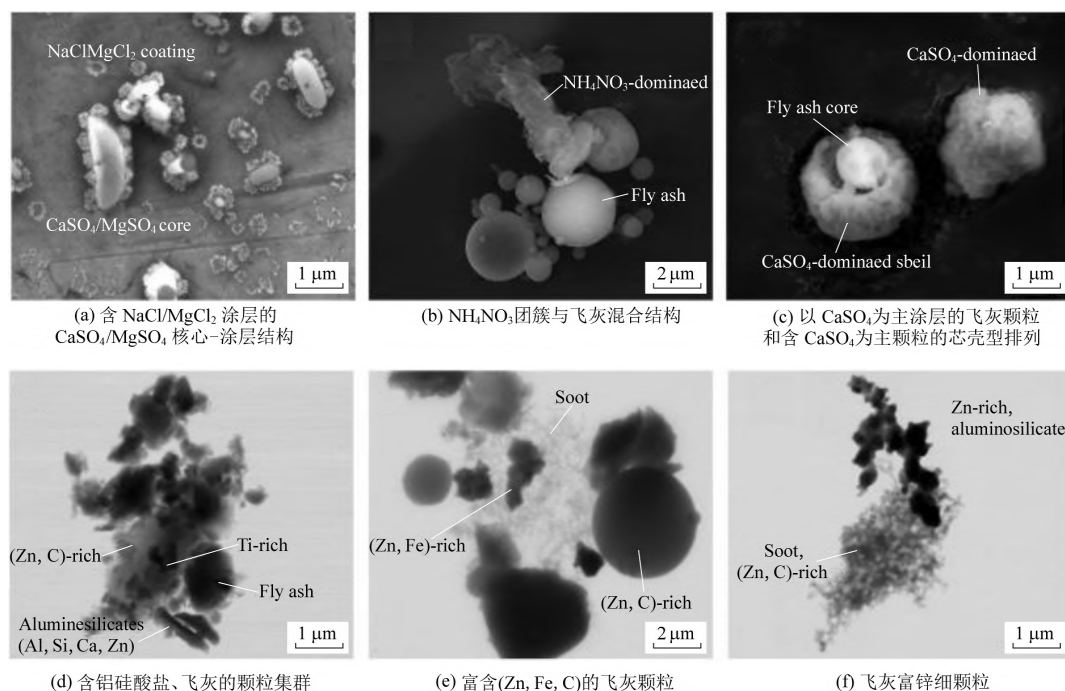


图3 北京大气雾霾颗粒 SEM 和 TEM 测试结果^[31]

Fig. 3 SEM and TEM test results of atmospheric mixed haze particles in Beijing^[31]

此外,ESEM 还可用于基于颗粒物粒径和组信息的颗粒物源解析。如山东大学 Dong 等^[32]利用 ESEM-EDS 与多种技术相结合的新方法,对陕西河流沉积有机碳进行了源解析。浙江大学 Zhu 等^[33]采用 ESEM、ETEM 等方法对中国东部沿海城市气溶胶中铁组分的来源与分布进行了系统研究,发现颗粒物湿度促进了气溶胶中溶解铁元素的含量。墨西哥国家理工学院 Melo - Agustín 等^[34]建立一种新的方法来表征微纳塑料(MNPs),并利用包括 ESEM 的多种高分辨率显微镜和光谱技术识别水环境中附着在塑料颗粒上的污染物。与 ESEM 相比,ETEM 具有更高的空间分辨率,能够分辨 1 nm 甚至更小的尺寸。美国亚利

桑那州立大学 Wise 等^[35]最早于 2005 年提出使用 ETM 来研究无机大气颗粒(包括了 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ 大小的 NaBr 、 CsCl 、 NaCl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 KBr) 的吸湿行为,确立了 ETM 用来观察颗粒潮解、风化和吸湿增长的可行性。随后,ETEM 又被用于研究生物质燃烧产生的气溶胶颗粒、海盐气溶胶颗粒以及内混气溶胶颗粒的粒径和相态分布信息^[36]。然而,电子显微技术中观察样品需要一定的真空条件,难以完成颗粒物与气体的多相化学反应研究;聚焦电子束可能通过聚焦作用加热破坏样品,导致测量结果发生偏差;此外电子显微技术虽然分辨率很高,但受到 2D 成像方式影响难以获得颗粒物的高度变化信息。

2.1.2 光学显微成像

目前,采用光学显微成像技术分析微纳颗粒粒径可分为以电动天平(Electrodynamic Balance, EDB)和光镊(Optical Tweezers)为主的单颗粒悬浮成像方式,以及平板沉积的传统光学显微成像两类。EDB的原理是利用带电粒子在电场中的静电力与其自身的重力达到平衡,带电单颗粒可以悬浮并保持固定,同时采用CCD相机对单颗粒的演变过程进行连续观测(图4)。早在2001年,瑞士大气物理实验室Braun等^[37]基于EDB测量了微米级单NaCl颗粒在潮解和风化过程中的特性。近年来,基于EDB的多组分混合吸湿、质谱(Mass

Spectra, MS) 耦合理化过程表征等工作层出不穷。

美国哈佛大学Birdsall同样基于EDB-MS测量技术,以丁烯二醛为模型,研究了气-粒分配的不同因素^[39]。芬兰坦佩雷大学Heikkilä等^[40]提出了一种利用EDB捕获和激光诱导击穿光谱对空气气溶胶粒子进行元素分析的新方法,实验测量表明,成功分析的最小粒径为1 μm,最小可测数浓度为1粒/cm³量级。

光镊悬浮技术同样在大气颗粒物测量应用广泛,主要是通过激光聚焦形成的光阱对粒子进行操纵和捕获(图5),并采用CCD相机进行同步观测^[41]。法国里尔大学Castaño等^[42]提出用光镊垂

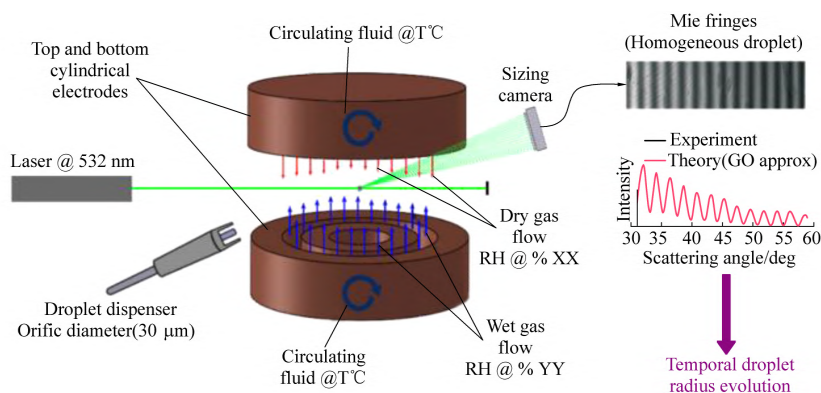


图4 电动天平悬浮颗粒示意图^[38]

Fig. 4 Schematic plot of the electrodynamic balance employed for the aerosol droplet storage^[38]

直耦合共聚焦拉曼显微镜对悬浮在空气中的单个微液滴($\phi \leq 10 \mu\text{m}$)进行原位物理和光化学研究。这种耦合将使用激光镊子拉曼光谱对单个粒子进行的研究扩展到光化学过程和空气气溶胶的空间分辨拉曼微光谱。最近,北京理工大学Chen等^[43]使用气溶胶光镊和腔增强拉曼光谱技术,通过单个 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 微液滴中未催化的 SO_2 自氧化直接测量了硫酸盐的形成速率。然而综合来看,所测单颗粒在EDB中需要悬浮数十分钟甚至更长时间,一个实验通常需要20 h以上才能完成;而对于光镊而言,纳米尺寸(尤其是100 nm尺寸)的颗粒物的悬浮测量仍存在较大挑战。

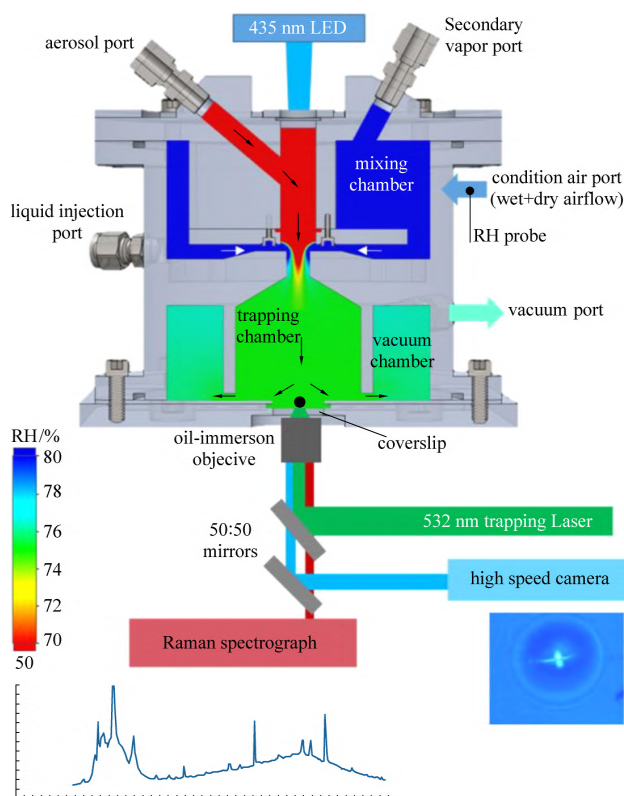
对于平板沉积光学成像而言,首先是将颗粒物沉积到基片上,然后采用成像的方式对基片上的颗粒物的形貌变化进行表征。光学显微镜可以直接观测到大气边界层颗粒物吸湿过程中的粒径变化,如韩国仁荷大学Gupta等^[45]基于光学显微镜研究了NaCl-MgCl₂混合颗粒的吸湿特性,发现这些颗粒的特性(包括DRH和GF)与NaCl显著不同。除粒径的变化以外,沉积光学显微技术同

样可以分析颗粒物在演变过程中的相态形貌变化,如北京理工大学Ma等^[46]利用光学显微镜研究了有着不同有机-无机摩尔比的1,2,6-己三醇和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的混合颗粒的吸湿增长,以及在降温过程中的液相分离(Liquid-Liquid Phase Separation, LLPS)动态过程、机理和二次LLPS。

此外,光学显微镜如果与光谱技术结合,如傅里叶红外光谱(Fourier Transform Infrared, FTIR)、拉曼光谱和荧光光谱等,则可以同时提供颗粒物的化学信息。总体来说,与电动天平和光镊技术相比,采用光学显微成像技术对沉积后的颗粒物进行研究,其操作更为简便。然而由于颗粒物的粒径下限受到光学成像系统分辨率限制,仅能够对200 nm以上粒径的大气颗粒物进行测量。

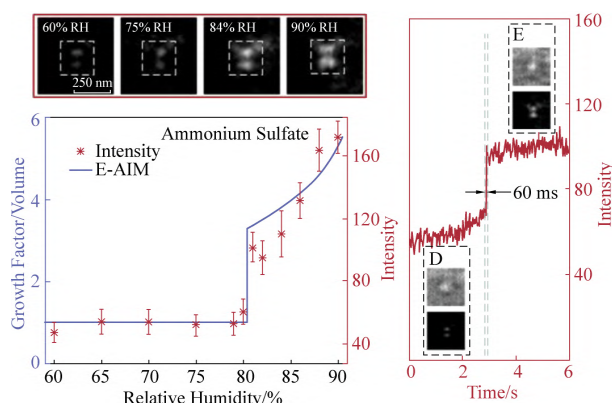
2.1.3 表面波显微成像

光学表面波的显微成像是传统沉积光学显微的一个分支。其原理是通过激发传感界面附近的表面等离子体,并利用束缚在界面附近的增强光表面波效应进行传感检测,该技术主要收集颗粒物产生的散射光信息。南京大学Fang等^[47]发展

图 5 光镊捕获颗粒物加湿实验示意图^[44]Fig. 5 Schematic diagram of particle humidification experiment by optical tweezers^[44]

了研究电化学反应的一种方法,主要是通过表面等离子体共振(Surface Plasmon Resonance, SPR)来检测伴随在电极表面反应物和产物浓度的变化,而不是用电来测量电子转移。印度马诺曼尼亚姆圣达拉纳大学 Princy 等^[48]介绍了一种基于 SPR 的光学传感器,利用聚乙烯焦硫醇酮修饰的银纳米颗粒检测水中的多种重金属。然而,单方向的 SPR 受限于表面等离子激元的干涉拖尾效应,分辨率远低于光学系统的衍射极限。基于上述问题,中国科学技术大学 Kuai 等^[49]发展了一套基于旋转照明的表面波显微镜,能够有效的消除传统 SPR 成像时的干涉拖尾,并通过设计和制备金属薄膜和一维光子晶体薄膜,便捷地实现了 SPR 和(Bloch Surface Wave Microscope, BSWM)高对比度显微成像功能。随后,基于 BSWM 对小于 100 nm 粒径的超细气溶胶颗粒的稳态吸湿增长过程和瞬态潮解相变过程的散射强度变化进行了研究(图 6),该方法也适用于测量大气气溶胶的吸湿增长。

同年,中科院合肥物质科学研究院 Xie 等^[51]提出了基于 SPR 的单纳米颗粒气溶胶吸湿增长的原位定量观测,测量所得的单组分纳米粒子吸湿

图 6 硫酸铵单颗粒表面波瞬态吸湿增长结果^[50]Fig. 6 Hygroscopic growth of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ aerosol nanoparticle measured via SPR^[50]

增长结果与扩展的气溶胶无机模型(E-AIM)结果可以很好匹配,并且在 RH 超过 90% 时所提出的观测方法仍然是可靠的。因此,在配合特定粒径筛选以及甄别手段,光学表面波成像技术利用其特有的高灵敏特性,可以对 100 nm 量级粒径颗粒物的变化过程进行精细化表征。而对于超细颗粒理化过程分析,100 nm 的粒径探测范围仍有待进一步提升,因此对于光学表面波技术而言,在保留沉积光学显微技术的环境友好、高分辨速率等优点的基础上,进一步提升光感薄膜基底的灵敏度,使其实现更小粒径颗粒的粒径变化分析,是未来单颗粒粒径测量的重要发展趋势。

2.2 颗粒物粒径分布测量

大气颗粒物数浓度谱分布测量通常采用扫描电迁移颗粒物粒径谱仪(Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS),利用差分电迁移分析仪(Differential Mobility Analyzer, DMA)根据颗粒物在电场中的迁移特性对颗粒物进行分级,再采用 CPC 对分级后的颗粒物数浓度进行测量。颗粒物首先经过双极性电荷中和源,如 Kr-85、Po-210 和 Am-241 等放射性中和源使颗粒物达到电荷平衡。颗粒物气流包裹着洁净鞘流以层流状态进入 DMA,鞘流起到抑制颗粒物径向运动、保持颗粒物不与 DMA 内壁接触的作用。通过连续改变 DMA 内外电极之间的电压,在电场力的作用下,具有不同电迁移率的颗粒物依次从 DMA 出口狭缝流进 CPC 测量其数浓度,即可得到不同粒径颗粒物的数浓度。国内外学者利用 SMPS 开展了实验室颗粒物分析和外场观测研究,关注包括新粒子生成、生长和颗粒物热动力学过程等研究。在新粒子生成方面,实验室多采用气溶胶流动管或烟雾箱模拟新

粒子生成过程,进而采用纳米扫描电迁移粒径谱仪(NanoSMPS)完成粒子粒径测量。而外场观测则直接分析不同时段或者天气条件下的粒径变化状态,通过判断超细粒子粒径变化信息,达到新粒子生成的观测目的。美国加州大学 Sirmollo 等^[52]通过特氟龙气室配合 SMPS 等颗粒物分析技术对大气粒子二次气溶胶生成过程进行了深入研究。美国卡内基梅隆大学 Wang 等^[53]采用欧洲核子研究中心的 CLOUD 云室进行实验表明,在大气条件 5℃以下,硝酸和氨蒸汽可以凝结成直径只有几纳米的新粒子。北京大学 Tang 等^[54]采用 SMPS 等技术研究了北京夏季的新粒子生成过程在雾霾中的贡献作用。法国克莱蒙特奥弗涅大学 Peltola 等^[55]采用 SMSP 对新西兰沿海新粒子生成过程研究发现低温、低湿条件下有利于海洋空气 10 nm 以下颗粒的形成。

在颗粒物吸湿性研究领域,基于 SMPS 技术通过测量颗粒物吸湿前后粒径的变化过程,可反演表征颗粒物的吸湿性(图 7)。常见的主要研究手段是吸湿性串联差分电迁移分析仪(Humidified Tandem Differential Mobility Analyzer, HTDMA),测量单一粒径的颗粒物在不同 RH 条件下的吸湿增长因子^[28];以及针对环境相对湿度下宽粒径范围或不同模式颗粒物含水量的定量测量研究^[56]。

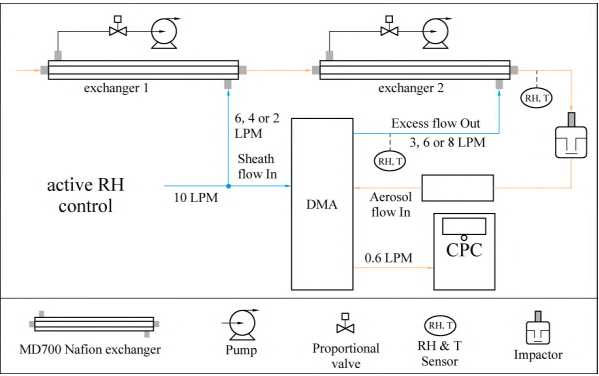


图 7 基于 Nafion 加湿原理的大气颗粒含水量分析系统^[56]
Fig. 7 Water content analysis system of atmospheric particles based on Nafion humidification principle^[56]

北京大学 Shen 等^[57]系统研究了颗粒物多重荷电效应对其吸湿前后粒径变化的影响过程。中山大学 Cai 等^[58]采用 HTDMA 配合 CCN 等技术,对珠三角流域冬季气溶胶吸湿和云凝结特性进行了对比,结果表明,对于粒径大于 100 nm 的大气颗粒,HTDMA kappa 值略小于 CCN kappa 值。中科院合肥物质科学研究院 Dai 等设计了基于动态湿度调控的颗粒物含水量测量系统,并对北京大气纳米颗

粒物的含水量进行了外场观测研究^[56, 59]。

除了利用 SMPS 完成颗粒物粒径变化分析外,美国圣路易斯华盛顿大学 Wang 等^[53]设计研发了具有高时间分辨率的气溶胶粒径分布测量系统(Fast Integrated Mobility Spectrometer, FIMS),实现了 8 600 nm 颗粒物粒径分布的 1-Hz 测量。基于 FIMS 技术的颗粒物吸湿性测量比传统 HTDMA 具有显著速度优势^[60],可在 3 min 内完成单一湿度下 5 个粒径颗粒物吸湿增长因子的快速测量。该系统已成功应用于实验室和标准颗粒物环境大气颗粒物吸湿增长的测量研究^[61]。

表 2 对比了大气细颗粒粒径的常用测量方法,对于大气单颗粒而言,发展适用于大气环境的超细颗粒物粒径快速测量方法,进一步提升对大气颗粒物演化过程的粒径动态分析能力是未来的一个发展方向。对于扫描电迁移测量技术而言,其精准的较高,重复性好,测量的是多颗粒的统计结果,具有整体分析大气细颗粒物粒径变化的能力。然而其统计分析的过程会掩盖一些颗粒物的特有粒径信息,因此更多的与单颗粒测量技术比如 SEM、SPR、和 AMS 等有机结合,完成大气细颗粒物粒径谱的精细化分析,可能是未来大气颗粒物粒径分析的另一个重要发展方向。

表 2 常用大气细颗粒粒径测量方法对比
Table 2 Comparison of common methods for measuring the particle size of atmospheric fine particles

分类	原理	类型	分辨率	环境条件	时间
单颗粒 粒径	电子显微	ESEM	3 nm	低真空	3 s ^[31]
		ETEM	0.1 nm	低真空	3 s ^[31]
	光学显微	EDB	500 nm	常压	10 ms ^[37]
		光镊	500 nm	常压	10 ms ^[44]
		平板成像	200 nm	常压	10 ms ^[46]
表面波成像		SPR-ARI	20 nm	常压	10 ms ^[50]
整体 粒径 分布	电迁移粒径	SMPS	1 nm~1 μm	常压	1 min ^[56]
		FIMS	10 nm~0.6 μm	常压	1 s ^[60]

3 大气细颗粒物组分测量

大气细颗粒物的组分信息特征,是研究颗粒物灰霾机制、气候效应和健康风险评估等方面的重要参数依据。目前,国内外对于大气细颗粒物组分测量的方式大体可以分为质谱法和光谱法测量两类。质谱法包括飞行时间质谱和气溶胶质谱等,多用于外场颗粒组分观测;光谱法包括红外光

谱技术和拉曼光谱技术,多用于沉积态颗粒组分原位观测过程。

3.1 质谱法

质谱仪能够在线检测颗粒物的粒径与化学组成,在分析大气颗粒物组分实时变化等方面有着广泛应用。常见的质谱仪可以分为进样、粒径测量和荷质比测量三个单元。进样单元的作用主要是通过气流使粒子聚集并形成单粒子束,然后通过由两束激光组成的粒径测量部分,最后通过解析电离完成组分测量。质谱仪的电离方式主要分为激光电离和电子轰击电离两种。前者具有代表性的是气溶胶飞行时间质谱,其主要用于在线定量测量非难溶性亚微米气溶胶的化学组分(包括有机物、硫酸盐、硝酸盐、铵盐和氯盐)、粒径分布以及对气溶胶中有机成分进行源解析和元素分析。它最早出现于1948年,后经由静电反射器技术和垂直引入技术的应用使其分辨率得到明显提升。近五年来飞行时间质谱的研究和应用工作已取得显著进步。如南京信息大学陈敏东与瑞士保罗·舍勒研究所 Slowik 等^[62]联合研发的萃取电喷雾电离飞行时间质谱仪(EESI-TOF-MS),有效克服了热分解和电离引起的碎片影响,并将其应用于苏黎世冬季生物质燃烧中二次有机气溶胶(SOA)的分析研究。暨南大学 Wang 等^[63]采用质子转移反应飞行时间质谱仪对 SOA 重要的前体物—高等烷烃以及在大气中的氧化过程的准确探测。清华大学贺克斌院士团队^[64]采用矩阵辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)跟踪检测了2016—2017年北京城区全季节的高分子量物种,分析证明高分子量低聚物在北京雾霾形成中起基础性作用。

电子轰击电离方式代表是四级杆(Q-AMS)气溶胶质谱主要用于大气颗粒物中挥发性以及半挥发性物质的定量检测。近五年来国内外已开展了大量关于气溶胶质谱应用研究工作。如香港科技大学 Yu 等^[65]采用气溶胶质谱配合热解吸气溶胶气相色谱-质谱联用,对上海城区的烹饪有机气溶胶进行了定性和量化工作,强调了烹饪活动对城市地区空气质量的重要影响。美国佐治亚理工学院 Chen 等^[66]基于气溶胶质谱对有机硫化化合物的破碎模式,开发了一种将总硫酸盐分解为无机和有机组分的方法,进一步提升了 AMS 的组分分析精度。南京信息大学 Gai 等^[67]采用煤烟颗粒气溶胶质谱计对北京夏季黑碳(BC)颗粒的区域雾

霾贡献进行了分析,并与高分辨率气溶胶质谱仪(HR-AMS)和非难熔亚微米颗粒物(NR-PM₁)进行比较。

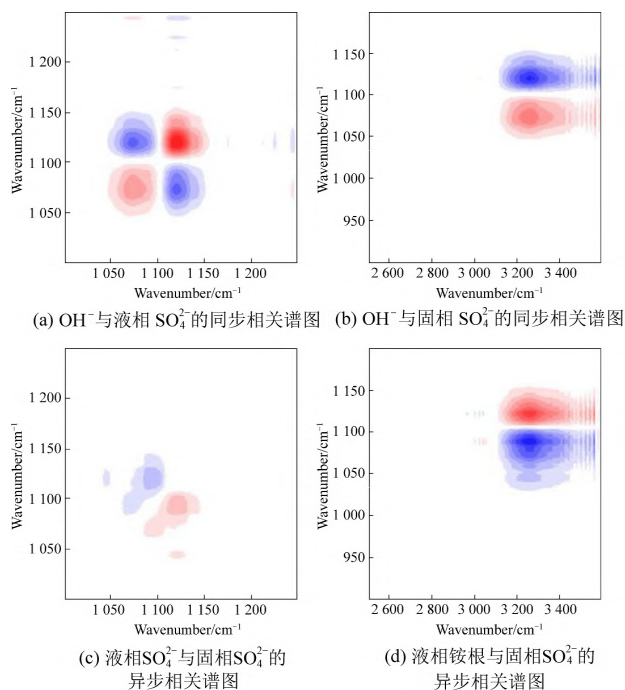
颗粒物质谱分析技术分析速度快,分辨高,可以获得颗粒组分的完整信息,可以完成外场大气颗粒物实时在线分析,揭示气溶胶的理化变化规律;但受质谱电离测量的影响,它无法实现对单个颗粒的演变过程的实时表征,对于气溶胶的理化变化规律需基于大量颗粒物统计测量的并推断出的结果,存在一定的不确定性。因此,进一步提升质谱对于大气细颗粒物有机物物定量的精细程度,保证质谱本身更为稳定和高效的粒子识别效率的同时,开展大气颗粒物组分分析技术协同表征将会是未来主流的研究手段。

3.2 红外光谱法

在研究大气颗粒物化学成分方面,中红外光谱技术已被广泛用于实验室和外场大气颗粒物理化特征的定性和定量研究。在实验室研究分析领域,主要采用红外光谱分析特定成分颗粒物在大气演变过程的组分变化特征。如通过建立气溶胶流动管装置与傅里叶变化红外光谱联用的方式,将特定湿度和温度的颗粒物引入流动管中,并采用红外光谱分析其理化特征。如哥伦比亚大学 McNeill 等^[68]采用上述方法对碳酸钙的酸性老化过程进行了酸化反应级数分析。此外,衰减全反射技术与傅里叶变化红外光谱联用也是实验室研究颗粒物理化特性的另一有效手段。

近年来,FTIR 技术已被广泛应用于无机组分气溶胶的理化特性表征分析领域,如复旦大学 Ma 等^[70]采用 FTIR-ATR 分析了对流层中硝酸钠气溶胶与有机酸混合后的老化吸湿过程。广州地化所唐明金等^[71]采用离线采样方式研究分析了对流层中一种重要生物质气溶胶花粉的组分特性,分析发现花粉吸湿能力与-OH基团的含量成正相关。除分析颗粒物组分特征外,红外光谱还可用于分析颗粒物演变动力学过程和相态分布,中科院合肥物质科学研究院桂华侨团队将红外光谱通过二维相关光谱算法(图8),实现了分析硫酸铵与硝酸钠混合颗粒的吸湿动力学过程,研究表明硝酸钠的存在可以改变硫酸铵的潮解次序^[69],对进一步研究复杂混合状态纳米颗粒物吸湿特性奠定了基础;美国宾夕法尼亚大学 Ault 等^[72]采用原子力红外光谱首次完成了混合组分颗粒物相态区分,进一步提升了红外光谱在大气颗粒物

领域的适用范畴。



注: 红色和蓝色区域分别代表正相关和负相关

图 8 二维相关红外光谱图^[69]

Fig. 8 Two-dimensional correlation infrared spectra^[69]

对于外场大气颗粒物理化表征领域,可分为区域气溶胶时间变化规律分析和源解析两个研究方向,国内外研究学者近五年做出了大量的研究工作。加利福尼亚大学 Saltzman 等^[73]采用红外光谱针对北大西洋海洋有机气溶胶的组分进行了分析,并研究了初级和次级有机化合物的相对贡献,发现多糖的相对贡献在春末和夏季的最小粒径分数($<180\text{ nm}$)中最高;巴黎东方大学 Kutzner 等^[74]采用 FTIR 对巴黎市春季污染状态下铵组分日变化进行了研究,发现了夜间高湿条件下铵的气粒子转换过程。台湾国立大学 Hong 等^[75]采用傅里叶红外光谱配合衰减全反射技术对台湾含氮气溶胶来源和演化过程进行了评估分析,研究发现白天臭氧是硝酸盐生成的关键因子。此外红外光谱在外场交通排放的颗粒物分析方面也有广泛的影响。采用傅里叶红外变换光谱可以实现对尾气排放超细粒子组分的浓度分析,进而对内燃机的工作状况进行评估和调整^[76]。

傅里叶红外变换光谱技术已成为大气颗粒物理化特性分析领域中的重要测量手段,其常压无损的测量方式可以使其广泛应用于气溶胶动态演化过程的任意原位分析阶段。然而目前红外光谱测量结果的精度仍依赖颗粒物样品数量(大量颗粒物的堆积测量结果),难以精细化表征微纳单颗

粒的动态演变过程的理化参数信息。因此,对于傅里叶红外变化光谱技术而言,进一步提升其对大气微纳颗粒物的信号采集精度和速率,并与大气颗粒物动态演化时间匹配是一个亟需的发展方向。

3.3 拉曼光谱法

颗粒物在大气中会经历各种物理和化学过程,拉曼光谱技术作为一种分子振动和转动散射光谱,已被应用于大气颗粒物特别是单颗粒的理化变化过程的表征^[77]。拉曼光谱技术大多采用与其他单颗粒成像表征方式相结合的方式完成理化特性分析目的。如采用拉曼配合颗粒物悬浮成像的方式,完成微米级单颗粒成像和组分的同步观测。美国卡内基梅隆大学 Boyer 等^[78]采用光镊悬浮结合拉曼光谱实现了单颗粒的酸度分析。此外,对于粒径较小不容易悬浮的单颗粒而言,拉曼光谱还可以配合平板沉积的方式达到同步测量。如北京大学 Wang 等^[79]采用共聚焦显微拉曼的测量方法对北京大气颗粒物组分进行了分析,测量发现 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 NH_4NO_3 、 NaNO_3 以及各种矿物、碳质物种(煤烟和有机物)等。西班牙巴斯克国家大学 Morillas 课题组^[80]采用显微拉曼配合 SEM 技术研究了西班牙巴斯克城区的海洋气溶胶中二次海洋气溶胶的分布状态。此外北京大学 Li 等^[81]采用超模微腔配合拉曼光谱实现了最小 20 nm 的单颗粒物拉曼拍频信号探测,进一步提升了拉曼光谱的粒径适用范围。

近年来大气微纳单颗粒理化特性研究过程中,利用拉曼光谱方法作为原位无损表征的方式越来越广泛,配合光镊、EDB 以及光学显微等方式,可以完成对单颗粒的吸湿性、相变、酸度以及组分分布等信息研究^[82],但对于现有的拉曼分析技术而言,粒径的分辨能力仍然有待提高,难以满足纳米单颗粒理化演变过程的测量需求;此外采用延长曝光时间提升拉曼信噪比的方式不利于掌握颗粒物动态变化过程信息,如何在快速曝光的基础上提升进一步提升拉曼信号也是拉曼光谱在大气微纳单颗粒测量亟需发展的方向。

4 结 论

大气细颗粒物理化特性及其演变规律复杂,在各类环境、气候以及健康影响中扮演着重要角色。近年来,细颗粒物测量技术已经发展到较为成熟的水平。其中,基于扩散电荷和凝结粒子计数的测量方式是现有主流的细粒子数浓度在线测

量手段; 基于电迁移和颗粒成像的测量方式是现有的颗粒物粒径测量主要手段; 而基于质谱、色谱和光谱技术是细颗粒物组分分析的主要手段。

为了更准确地研究大气细颗粒物的形成与演变机制, 为大气颗粒物监测监管提供技术支撑, 未来可能在以下技术方向取得进一步突破:

(1) 多参数综合表征。在大气细颗粒物形成和转化过程中, 其粒径、组分和光学特性等均会发生变化并相互影响。实现大气细颗粒物物理化学参量的同步综合测量, 可为深入解析颗粒物污染成因提供科学数据支撑。

(2) 动态过程快速测量。大气细颗粒物在发生非均相反应或爆发增长过程中, 粒径和组分等信息也随之发生快速变化, 发展时间分辨率在毫秒级以下的快速光电监测技术, 则是颗粒物动态变化过程研究的重要基础。

(3) 高性能微纳传感。随着大数据、物联网和云计算等新一代信息技术发展, 以及智能化环境监测监管和健康风险感知评估等需要, 对微型化、低成本、高性能的颗粒物传感技术的需求也愈发迫切。通过微纳传感等颠覆性技术突破, 有望实现更加精准高效的机制研究与环境管理。

参考文献(References):

- [1] LIU Benjamin Y H, WHITBY Kenneth T, YU Henry H S. Diffusion charging of aerosol particles at low pressures[J]. *Journal of Applied Physics*, 1967, 38(4): 1592-1597.
- [2] FIERZ M, HOULE C, STEIGMEIER P, et al. Design, calibration, and field performance of a miniature diffusion size classifier[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, 45(1): 1-10.
- [3] LANKI Timo, TIKKANEN Juha, JANKA Kauko, et al. An electrical sensor for long-term monitoring of ultrafine particles in workplaces[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2011, 304: 012013.
- [4] WANG J, SHIN W G, MERTLER M, et al. Measurement of nanoparticle agglomerates by combined measurement of electrical mobility and unipolar charging properties[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2010, 44(2): 97-108.
- [5] FIERZ Martin, MEIER Dominik, STEIGMEIER Peter, et al. Aerosol measurement by induced currents[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2014, 48(4): 350-357.
- [6] SCHRIEFL M A, BERGMANN A, FIERZ M. Design principles for sensing particle number concentration and mean particle size with unipolar diffusion charging[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(4): 1392-1399.
- [7] YANG Zhengda, ZHENG Chenghang, CHANG Qianyun, et al. Fine particle migration and collection in wet electrostatic precipitator[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2017, 67(4): 498-506.
- [8] XU Xi, XU Dian, YAN Pei, et al. Particle collection in wire-plate electrostatic precipitators at high temperature[J]. *Journal of Zhejiang University*, 2017, 51(3): 487-493.
- [9] 吕俊翔. 基于线筒式荷电装置的柴油机微纳颗粒荷电特性研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017: 12-14.
LYU Junxiang. Study on charged characteristics of diesel micro-nano particulate matter under corona discharged in the wire-cylinder device[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017: 12-14.
- [10] YANG Yixin, YU Tongzhu, ZHANG Jiaoshi, et al. Design and evaluation of an aerosol electrometer with low noise and a wide dynamic range[J]. *Sensors*, 2018, 18(5): 1614.
- [11] 余同柱. 机动车尾气超细颗粒物采样与数浓度在线测量关键技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018: 22-25.
YU Tongzhu. Research on key technologies of on-line measurement of sampling and number concentration of ultrafine particles in Motor Vehicle[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018: 22-25.
- [12] AGARWAL Jugal K, SEM Gilmore J. Continuous-flow, single-particle-counting condensation nucleus counter[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1980, 11: 343-357.
- [13] AHN Kang Ho, LIU Benjamin Y H. Particle activation and droplet growth-processes in condensation nucleus counter-1. theoretical background[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1990, 21(2): 249-261.
- [14] HERING Susanne V, STOLZENBURG Mark R, QUANT Frederick R, et al. A laminar-flow, water-based condensation particle counter (WCPC) [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(7): 659-672.
- [15] STOLZENBURG Mark R, MCMURRY Peter H. An ultrafine aerosol condensation nucleus counter[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1991, 14(1): 48-65.
- [16] IIDA Kenjiro, STOLZENBURG Mark R, MCMURRY Peter H, et al. An ultrafine, water-based condensation particle counter and its evaluation under field conditions[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2008, 42(10): 862-871.
- [17] JIANG Jingkun, CHEN Modi, KUANG Chongai, et al. Electrical mobility spectrometer using a diethylene glycol condensation particle counter for measurement of aerosol size distributions down to 1 nm[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, 45(4): 510-521.
- [18] 王文誉. 基于凝结粒子计数的机动车排放超细颗粒物数浓度在线测量关键技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020: 35-37.
WANG Wenyu. Research on key technologies of on-line measurement of ultrafine particle number concentration of Motor Vehicle Emission based on condensation particle counting[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2020: 35-37.
- [19] HERING Susanne V, SPIELMAN Steven R, LEWIS Gregory S. Moderated, water-based, condensational particle growth in a laminar flow[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2014, 48

- (4): 401–408.
- [20] HERING Susanne V, LEWIS Gregory S, SPIELMAN Steven R, et al. A magic concept for self-sustained, water-based, ultrafine particle counting [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2018, 53(1): 63–72.
- [21] MEYER Marit E, ULRICH Bettylynn. Lessons learned from the airborne particulate monitor iss payload [J]. *International Conference on Environmental Systems*, 2022(311): 1–13.
- [22] KANGASLUOMA Juha, HERING Susanne, PICARD David, et al. Characterization of three new condensation particle counters for sub-3 nm particle detection during the Helsinki CPC workshop: The ADI versatile water CPC, TSI 3777 nano enhancer and boosted TSI 3010 [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(6): 2271–2281.
- [23] HAO Weixing, STOLZENBURG Mark, ATTOUI Michel, et al. Optimizing the activation efficiency of sub-3 nm particles in a laminar flow condensation particle counter: Model simulation [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2021, 158: 105841.
- [24] 龚瑞. 新型大流量激光粒子计数器的研制 [D]. 南京: 南京理工大学, 2011: 34–35.
- GONG Rui. Development of a new large flow laser particle counter [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2011: 34–35.
- [25] ASBACH Christof, SCHMITZ Andre, SCHMIDT Frank, et al. Intercomparison of a personal CPC and different conventional CPCs [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2017, 17(5): 1132–1141.
- [26] ROMÁN Roberto, CAZORLA Alberto, TOLEDANO Carlos, et al. Cloud cover detection combining high dynamic range sky images and ceilometer measurements [J]. *Atmospheric Research*, 2017, 196: 224–236.
- [27] TAO Jiangchuan, KUANG Ye, MA Nan, et al. Secondary aerosol formation alters CCN activity in the north china plain [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(9): 7409–7427.
- [28] TANG Mingjin, CHAN Chak K, LI Yongjie, et al. A review of experimental techniques for aerosol hygroscopicity studies [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(19): 12631–12686.
- [29] EBERT Martin, INERLE HOF Marion, WEINBRUCH Stephan. Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2002, 36: 5909–5916.
- [30] HIRANUMA Naruki, BROOKS Sarah D, AUVERMANN Brent W, et al. Using environmental scanning electron microscopy to determine the hygroscopic properties of agricultural aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(9): 1983–1994.
- [31] BAI Zhangpeng, JI Yuan, PI Yiqun, et al. Hygroscopic analysis of individual Beijing haze aerosol particles by environmental scanning electron microscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 172: 149–156.
- [32] DONG Junyu, QUAN Quan, ZHAO Di, et al. A combined method for the source apportionment of sediment organic carbon in rivers [J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141840.
- [33] ZHU Yanhong, LI Weijun, WANG Yue, et al. Sources and processes of iron aerosols in a megacity in Eastern China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(4): 2191–2202.
- [34] MELO AGUSTIN Paola, KOZAK Eva R, DE JESUS PEREA FLORES Maria, et al. Identification of microplastics and associated contaminants using ultra high resolution microscopic and spectroscopic techniques [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 828: 154434.
- [35] WISE Matthew E, BISKOS George, MARTIN Scot T, et al. Phase transitions of single salt particles studied using a transmission electron microscope with an environmental cell [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, 39(9): 849–856.
- [36] FRENEY Evelyn J, ADACHI Kouji, BUSECK Peter R. Internally mixed atmospheric aerosol particles: Hygroscopic growth and light scattering [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2010, 115: D19210.
- [37] BRAUN Christian, KRIEGER Ulrich K. Two dimensional angular light scattering in aqueous NaCl single aerosol particles—during deliquescence and efflorescence [J]. *Optics Express*, 2001, 8(6): 314–321.
- [38] ARCHER Justice, WALKER Jim S, GREGSON Florence K A, et al. Drying kinetics and particle formation from dilute colloidal suspensions in aerosol droplets [J]. *Langmuir*, 2020, 36(42): 12481–12493.
- [39] BIRDSALL Adam W, HENSLEY Jack C, KOTOWITZ Paige S, et al. Single-particle experiments measuring humidity and inorganic salt effects on gas-particle partitioning of butenedial [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(22): 14195–14209.
- [40] HEIKKILÄ Paavo, ROSSI Jussi, ROSTEDT Antti, et al. Toward elemental analysis of ambient single particles using electrodynamic balance and laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2020, 54(7): 837–848.
- [41] HANFORD Kate L, MITCHEM Laura, REID Jonathan P, et al. Comparative thermodynamic studies of aqueous glutaric acid, ammonium sulfate and sodium chloride aerosol at high humidity [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(39): 9413–9422.
- [42] GOMEZ CASTANO Jovanny A, BOUSSEKEY Luc, VERWAERDE Jean P, et al. Enhancing double-beam laser tweezers raman spectroscopy (LTRS) for the photochemical study of individual airborne microdroplets [J]. *Molecules*, 2019, 24(18): 3325.
- [43] CHEN Zhe, LIU Pai, WANG Weigang, et al. Rapid sulfate formation via uncatalyzed autoxidation of sulfur dioxide in aerosol microdroplets [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(12): 7637–7646.

- [44] SULLIVAN Ryan C , BOYER CHELMO Hallie , GORKOWSKI Kyle , et al. Aerosol optical tweezers elucidate the chemistry , acidity , phase separations , and morphology of atmospheric microdroplets [J]. *Accounts of Chemical Research* , 2020 , 53 (11) : 2498–2509.
- [45] GUPTA D , EOM H J , CHO H R , et al. Hygroscopic behavior of NaCl–MgCl₂ mixture particles as nascent sea–spray aerosol surrogates and observation of efflorescence during humidification [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2015 , 15(19) : 11273–11290.
- [46] MA Shuaishuai , CHEN Zhe , PANG Shufeng , et al. Observations on hygroscopic growth and phase transitions of mixed 1 , 2 , 6–hexanetriol/(NH₄)₂ SO₄ particles: Investigation of the liquid–liquid phase separation (LLPS) dynamic process and mechanism and secondary LLPS during the dehumidification [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2021 , 21 (12) : 9705–9717.
- [47] FANG Yimin , WANG Hui , YU Hui , et al. Plasmonic imaging of electrochemical reactions of single nanoparticles [J]. *Accounts of Chemical Research* , 2016 , 49(11) : 2614–2624.
- [48] PRINCY S Smonia Joe , SHERIN J F Joe , VIJAYAKUMAR C , et al. Detection of heavy metals , SERS and antibacterial activity of polyvinylpyrrolidone modified plasmonic nanoparticles [J]. *Environmental Research* , 2022 , 210: 112883.
- [49] KUAI Yan , CHEN Junxue , TANG Xi , et al. Label–free surface–sensitive photonic microscopy with high spatial resolution using azimuthal rotation illumination [J]. *Science Advances* , 2019 , 5(3) : aav5335.
- [50] KUAI Yan , XIE Zhibo , CHEN Junxue , et al. Real–time measurement of the hygroscopic growth dynamics of single aerosol nanoparticles with bloch surface wave microscopy [J]. *ACS Nano* , 2020 , 14(7) : 9136–9144.
- [51] XIE Zhibo , KUAI Yan , LIU Jianguo , et al. In situ quantitative observation of hygroscopic growth of single nanoparticle aerosol by surface plasmon resonance microscopy [J]. *Analytical Chemistry* , 2020 , 92(16) : 11062–11071.
- [52] SIRMOLLO Candice L , COLLINS Don R , MCCORMICK Jordan M , et al. Captive aerosol growth and evolution (cage) chamber system to investigate particle growth due to secondary aerosol formation [J]. *Atmospheric Measurement Techniques* , 2021 , 14(5) : 3351–3370.
- [53] WANG Mingyi , KONG Weimeng , MARTEN Ruby , et al. Rapid growth of new atmospheric particles by nitric acid and ammonia condensation [J]. *Nature* , 2020 , 581 (7807) : 184–189.
- [54] TANG Rongzhi , WU Zepeng , LI Xiao , et al. Primary and secondary organic aerosols in summer 2016 in Beijing [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2018 , 18(6) : 4055–4068.
- [55] PELTOLA Maija , ROSE Clemence , TRUEBLOOD Jonathan V , et al. New particle formation in coastal New Zealand with a focus on open–ocean air masses [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2022 , 22(9) : 6231–6254.
- [56] DAI Haosheng , GUI Huaqiao , ZHANG Jiaoshi , et al. An active RH–controlled dry–ambient aerosol size spectrometer (DAASS) for the accurate measurement of ambient aerosol water content [J]. *Journal of Aerosol Science* , 2021 , 158: 105831.
- [57] SHEN Chuanyang , ZHAO Gang , ZHAO Chunsheng. Effects of multi–charge on aerosol hygroscopicity measurement by a HT–DMA [J]. *Atmospheric Measurement Techniques* , 2021 , 14 (2) : 1293–1301.
- [58] CAI Mingfu , TAN Haobo , CHAN Chak K , et al. The size–resolved cloud condensation nuclei (CCN) activity and its prediction based on aerosol hygroscopicity and composition in the Pearl Delta River (PRD) region during wintertime 2014 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2018 , 18(22) : 16419–16437.
- [59] DAI Haosheng , ZHANG Jiaoshi , GUI Huaqiao , et al. Characteristics of aerosol size distribution and liquid water content under ambient RH conditions in Beijing [J]. *Atmospheric Environment* , 2022 , 291: 119397.
- [60] PINTERICH Tamara , SPIELMAN Steven R , HERING Susanne , et al. A water–based fast integrated mobility spectrometer (WFIMS) with enhanced dynamic size range [J]. *Aerosol Science and Technology* , 2017 , 51(10) : 1212–1222.
- [61] ZHANG Jiaoshi , SPIELMAN Steven , WANG Yang , et al. Rapid measurement of RH–dependent aerosol hygroscopic growth using a humidity–controlled fast integrated mobility spectrometer (HFIMS) [J]. *Atmospheric Measurement Techniques* , 2021 , 14(8) : 5625–5635.
- [62] QI Lu , CHEN Mindong , STEFANELLI Giulia , et al. Organic aerosol source apportionment in Zurich using an extractive electrospray ionization time–of–flight mass spectrometer (EESI–TOF–MS) –Part 2: Biomass burning influences in winter [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2019 , 19(12) : 8037–8062.
- [63] WANG Chaomin , YUAN Bin , WU Caihong , et al. Measurements of higher alkanes using NO⁺ chemical ionization in PTR–ToF–MS: Important contributions of higher alkanes to secondary organic aerosols in China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics* , 2020 , 20(22) : 14123–14138.
- [64] YANG Shuo , DUAN Fengkui , MA Yongliang , et al. Characteristics and seasonal variations of high–molecular–weight oligomers in urban haze aerosols [J]. *Science of the Total Environment* , 2020 , 746: 141209.
- [65] HUANG Dandan , ZHU Shuhui , AN Jingyu , et al. Comparative assessment of cooking emission contributions to urban organic aerosol using online molecular tracers and aerosol mass spectrometry measurements [J]. *Environmental Science & Technology* , 2021 , 55(21) : 14526–14535.
- [66] CHEN Yunle , XU Lu , HUMPHRY Tim , et al. Response of the aerodyne aerosol mass spectrometer to inorganic sulfates and organosulfur compounds: Applications in field and laboratory measurements [J]. *Environmental Science & Technology* , 2019 , 53(9) : 5176–5186.
- [67] WANG Junfeng , YE Jianhui , LIU Dantong , et al. Character–

- ization of submicron organic particles in Beijing during summertime: Comparison between SP-AMS and HR-AMS [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(22): 14091-14102.
- [68] HUYNH Han N, MCNEILL V Faye. Heterogeneous chemistry of CaCO_3 aerosols with HNO_3 and HCl [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(19): 3886-3895.
- [69] WEI Xiuli, DAI Haosheng, GUI Huaqiao, et al. Technical note: Real-time diagnosis of the hygroscopic growth micro-dynamics of nanoparticles with Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(5): 3097-3109.
- [70] MA Shuaishuai, LI Qiong, ZHANG Yunhong. A comprehensive study on hygroscopic behaviour and nitrate depletion of NaNO_3 and dicarboxylic acid mixtures: Implications for nitrate depletion in tropospheric aerosols [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(16): 10955-10970.
- [71] TANG Mingjin, GU Wenjun, MA Qingxin, et al. Water adsorption and hygroscopic growth of six anemophilous pollen species: The effect of temperature [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2019, 19(4): 2247-2258.
- [72] LEI Ziyang, ZHANG Jing, MUELLER Emily A, et al. Glass transition temperatures of individual submicrometer atmospheric particles: Direct measurement via heated atomic force microscopy probe [J]. *Analytical Chemistry*, 2022, 94(35): 11973-11977.
- [73] LAWLER Michael J, LEWIS Savannah L, RUSSELL Lynn M, et al. Northatlantic marine organic aerosol characterized by novel offline thermal desorption mass spectrometry: Polysaccharides, recalcitrant material, and secondary organics [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(24): 16007-16022.
- [74] Kutzner Rebecca D, Cuesta Juan, Chelin Pascale, et al. Diurnal evolution of total column and surface atmospheric ammonia in the megacity of Paris, France, during an intense springtime pollution episode [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2021, 21(15): 12091-12111.
- [75] CHEN Tingyu, CHEN Chiali, CHEN Yichi, et al. Source apportionment and evolution of N-containing aerosols at a rural cloud forest in Taiwan by isotope analysis [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(19): 13001-13012.
- [76] GIECHASKIEL Barouch, CLAIREOTTE Michael. Fourier transform infrared (ftir) spectroscopy for measurements of vehicle exhaust emissions: A review [J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(16): 7416-7452.
- [77] FENG Yiqing, LIU Lei, YANG Yang, et al. The application of Raman spectroscopy combined with multivariable analysis on source apportionment of atmospheric black carbon aerosols [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 685: 189-196.
- [78] BOYER Hallie C, GORKOWSKI Kyle, SULLIVAN Ryan C. In situ pH measurements of individual levitated microdroplets using aerosol optical tweezers [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(1): 1089-1096.
- [79] WANG Mingjin, ZHENG Nan, ZHAO Defeng, et al. Using micro-Raman spectroscopy to investigate chemical composition, mixing states, and heterogeneous reactions of individual atmospheric particles [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(15): 10243-10254.
- [80] MORILLAS Hector, MARCAIDA Iker, GARCIA FLORENTINO Cristina, et al. Micro-Raman and SEM-EDS analyses to evaluate the nature of salt clusters present in secondary marine aerosol [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 615: 691-697.
- [81] LI Beibei, CLEMENTS William R, YU Xiaochong, et al. Single nanoparticle detection using split-mode microcavity Raman lasers [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(41): 14657-14662.
- [82] LIANG Zhancong, CHU Yangxi, GEN Masao, et al. Single-particle Raman spectroscopy for studying physical and chemical processes of atmospheric particles [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2022, 22(5): 3017-3044.