sina-pub.ir

اجزای شیمیایی هسته‌های ذرات کربن سیاه و پوشش‌ها از طریق طیف‌سنجی جرمی ائروسل(معلق) ذرات دوده با یونیزاسیون نوری و یونیزاسیون الکترونی

1. مقدمه

ذرات معلق اتمسفری دارای اثرات مضر شناخته شده بر سلامتی انسان و آب و هوا هستند. کربن سیاه نقش مهمی را در بودجه‌ی تابش جهانی آب و هوا از طریق نیروهای مستقیم و غیرمستقیم بازی می‌کند که هنوز هم شناخته نشده‌اند. نشان داده شده است که کربن سیاه همچنین تاثیر منفی بر سلامتی انسان دارد. استنشاق کربن سیاه معمولاً حاوی ذراتی هستند که بطور مستقیم در اتمسفر از طریق احتراق ناقص سوخت‌های فسیلی، سوخت‌های زیستی، و زیست توده‌ها منتشر می‌شوند. هنگام منتشر شدن به اتمسفر، آنها را می‌توان با گونه‌های آلی و معدنی پوشش داد که توسط فرآیندهای تبدیل ثانویه ذرات به گاز تولید می‌شوند. روش‌های اندازه گیری که می‌توانند هسته‌های ذرات کربن سیاه و پوشش را به طور مستقیم شناسایی، تعیین، و از نظر شیمیایی مشخص کنند به منظور تخصیص دادن و درک بهتر منابع، فرآیندهای تبدیل، و اثرات نهایی این ذرات مورد نیاز می‌باشند.

اندازه‌گیری آنلاین ذرات کربن نسوز توسط ظهور طیف‌سنج‌های جرمی آئروسل امکان‌پذیر شده است. طیف‌سنج جرمی آئروسل معمولاً با توجه به اینکه آیا آنها مشخص ذرات را بر اساس یک ذره‌ی تک و یا بر در یک گروه‌ایی از ذرات شناسایی می‌کنند طبقه‌بندی می‌شوند. خصوصیات ذره‌ی تک با تبخیر لیزر پالسی بدست می‌آید در حالی که اندازه‌گیری‌های ذره‌ی جمعی معمولاً با دو مرحله تبخیر حرارتی مستمر و طرح‌های یونیزاسیون به دست می‌آید. طیف‌سنج جرمی آئروسل ذرات دوده (SP-AMS) بحث شده، در اینجا اندازه‌گیری‌های آئروسل گروهی را فراهم می‌کند و به طور گسترده‌ایی طیف‌سنج جرمی آئروسل AERODYNE استفاده می‌شود. در AMS، ذرات معلق در هوا به طور مداوم در سطح تنگستن گرم شده (600-200° C) بخار می‌شوند و پس از آن توسط طیف‌سنج جرمی یونیزاسیون الکترونی 70 ولت (EI) شناسایی می‌شوند. مزیت اصلی

sina-pub.ir

AMS توانایی آن برای تعیین توده‌ی OA نسوز است. نقطه ضعف آن ناتوانی برای اندازه‌گیری گونه‌های کربنی مقاوم می‌باشد. در SP-AMS، یک intracavity CW ماژول لیزر Nd: YAG(عمل کننده در 1064 نانومتر) به عنوان یک جایگزین و یا بخارساز اضافی برای بخارساز تنگستن گرم شده استفاده می‌شود. گونه‌ی ذرات نسوز که نور را در طول موج 1064 نانومتر (کربن سیاه و فلزات) جذب‌می‌کنند باعث حرارت بالا، به ذرات و در نتیجه تبخیر کمی پوشش و هسته‌ی مواد می‌شوند. بنابراین، این ماژول اجازه می‌دهد تا SP-AMS گونه‌های نسوز (آلی) و مقاوم (به عنوان مثال، عنصر کربن) را تشخیص دهد. روش تبخیر SP برای اولین بار برای نورسنجی ذرات دوده (SP2) با فن‌آوری‌های اندازه‌گیری قطره (DMT، تخته سنگ، شرکت) توسعه داده شد. SP2 از سیگنال‌های رشته‌ایی ذرات کربن سیاه تک برای تعیین بارگذاری‌های توده‌ی کربن سیاه، غلظت تعداد ذرات، و توزیع اندازه، استفاده می‌کند اما آن اطلاعاتی در مورد ترکیب شیمیایی کربن سیاه حاوی ذرات فراهم نمی کند بر خلاف ابزار لیزر پالسی، SP2و SP-AMS استفاده از یک لیزر نانومتر CW 1064 عمل کننده زیر چگالی توان مورد نیاز برای تشکیل پلاسما و / یا یونیزاسیون multiphoton(چند فوتونی) استفاد می‌کنند. این حالت تبخیر خطی، زاویه و ملایم مداوم ذرات را میسر می‌سازد. علاوه بر این، از آنجا که گونه‌ی جاذب در اسرع وقت با رسیدن به دماهای تبخیر مربوطه‌ی خود تبخیر می‌شود ، در مقیاس زمانی چند میکروثانیه، بسیاری از تحت تجزیه‌ی حرارتی حداقل قرار می‌گیرند. یکی از اهداف این کار، بررسی درجه‌ایی برای نرمی طرح تبخیر SP می‌باشد که خصوصیات شیمیایی افزایش یافته‌ی هر دو هسته و پوشش مواد در اندازه‌گیری طیف‌سنج جرمی آئروسل گروه را ممکن می‌سازد به منظور محدود کردن قطعه قطعه شدن یون‌ها ناشی از یونیزاسیون 70 ولتی درسیستم‌های استاندارد SP-AMS، تنها یک یونیزاسیون فوتون VUV نرم برای اندازه‌گیری گونه‌های فاز گازیی مورد استفاده قرار می‌گیرند که از SP تبخیر نتیجه می شوند. اطلاعات به دست آمده از این اندازه‌گیری سپس می‌توانند برای تفسیر و درک شیمیایی امضا شده توسط ابزار استاندارد 70 ولت SP-AMS EI استفاده شود.

یونیزاسیون تک فوتون نرم گونه‌های آئروسل آلی با استفاده از لیزرهای ND YAG که نور ماوراء بنفش را در 10.5 ولت تولید می‌کنند (118 نانومتر)، (EV10.2-7.4) روش‌های لیزر پالسی اختلاط چهار موج متفاوت قابل تنظیم،

sina-pub.ir

لامپ‌های VUV نشان داده شد. روش یونیزاسیون نرم برای آزمایش‌های توصیف شده در این مقاله استفاده می‌شود ، با این وجود، باید نه تنها قادر به یونی کردن گونه‌ی پوشش آلی باشد بلکه باید بتواند خوشه کربن تولید شده از تبخیر هسته کربن مقاوم ذرات را نیز یونی کند. تبخیر SP ترکیبات ذرات کربن مقاوم در دمای ~4000 کلوین صورت می‌گیرد. مطالعات قبلی نشان دادند که خوشه کربن کوچک خنثی با کمتر از 10 اتم محصولات غالب تبخیر کربن سیاه در این دما هستند. انرژی یونیزاسیون خوشه کربن کوچک در محدوده‌ی انرژی 9-13 ولت می‌باشد. انرژی فوتون در منابع VUV ذکر شده در بالا برای یونیزه کردن خوشه‌های کوچکتر مانند C، C2، C3 به اندازه‌ی کافی بالا نمی‌باشد و در یک فرایند تک فوتونی طرح‌های یونیزاسیون چند فوتونی با استفاده از 355 نانومتر (3.49 ولت) و یا 193 نانومتر (6.42 EV)، از سوی دیگر، انرژی اضافی بیش از حد، بیش از انرژی یونیزاسیون را فراهم می‌کند و تکه تکه شدن یون‌های خوشه‌ی کربنی را نتیجه می‌دهند. Synchotrons ، فوتون‌های VUV مستمر و قابل تنظیمی را در محدوده-ی انرژی مورد نظر تولید می‌کنند و قبلاً برای به دست آوردن اطلاعات مواد شیمیایی دقیق در مورد گونه‌های آئروسل آلی استفاده شده‌اند. نور VUV موزون همچنین ردیابی انرژی ظاهری یون‌ها و فرایندهای فوتویونیزاسیون مستقیم را برای متمایز سختن از قطعه قطعه شدن را میسر می‌سازد. بنابراین، سنکروترون تولید شده‌ی نور VUV موزون به عنوان منبع یونیزاسیون نرم این آزمایش‌ها انتخاب شد.بخش اول این کار به بررسی اینکه آیا طیف جرمی خوشه‌ی کربن که از تبخیر SP نتیجه می‌شود شامل هر امضاء طیفی است که منعکس‌کننده‌ی تفاوت‌های فیزیکی و شیمیایی در هسته‌ی کربن تبخیر شده است تمرکز دارد. نمونه‌ی کربنی منابع مختلف می‌تواند در نانوساختار (گرافیتی، fullerenic یا آمورف) و پیوند کربنی (میزان SP2 و SP3 پیوند). متفاوت باشد. امضاءهای طیفی متمایز در طیف جرمی خوشه کربن SP-AMS که با این خواص ارتباط دارند می توانند اطلاعات منبع خاص مفید را برای تجزیه و تحلیل چند متغیره ترکیب شده (پوشش و هسته ای) طیف جرمی SP-AMS از محیط‌های مخلوط را فراهم کنند. اندازه‌گیری‌های قبلی ذره‌ی تک، تفاوت‌هایی در نسبت‌های طیف جرمی بین سیگنال یون کربن آلی کلی و سیگنال یون کربن عنصری 28 (OC / EC) یا محتوای

sina-pub.ir

کربن کلی و سیگنال عنصر کربن 29 (TC / EC)برای منابع دوده‌ی کربنی و دوده‌ی مختلف نشان داده شده‌اند. طیف جرمی SP-AMS(با 70 ولت EI) از چندین نوع مختلف منابع کربن (به عنوان مثال، نشرهای خودرو در جاده، 26،30،31 کشتی انتشار، 32،33 عود، 34 و aircraft35)به دست آمده است. طیف SP-AMS بسیاری از منابع توسط یون سیگنال‌های خوشه‌ی کربن کوچک غالب می‌شود(+ CN، N <6). کاربین و همکاران (2014) نشان دادند که نسبت‌های C_3^+ / C^+ و C_3+ / C_4^+ در طیف SP-AMS بین انواع مختلف کربن مقاوم متفاوت هستند. خوشه‌های کربنی بزرگتر (+CN، N > 6) و یون‌های فولرین مانند C_{60}+ نیز در طیف SP-AMS برخی گونه‌ها مشاهده شده است. درجه‌ایی که توزیع‌های خوشه کربن اندازه‌گیری شده با EI 70 الکترون ولت منعکس کننده‌ی خوشه‌ی خنثی از تبخیرSP شاخته نمی‌شوند. توزیع‌های خوشه‌ی کربنی تولید شده توسط تبخیر لیزری نمونه کربن سیاه توسط روش طیف‌سنجی جرمی برای سال‌های زیادی دو گروه گسترده‌ی خوشه‌ها را بر اساس ساختار خوشه شناسایی شده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. خوشه‌ایی با بیشتر از 30 کربن اشکال سه بعدی دارند. خوشه‌هایی با کمتر از 30 اتم کربن دارای سازه‌های دو بعدی خطی، حلقوی، یا چند حلقه‌ایی هستند؛ خوشه‌هایی مانند C_3 و C_{60} به ویژه پایدار هستند. بسیاری از کارهای قبلی در این زمینه بر روی استفاده از تبخیر لیزر پالسی گرافیت و انواع دیگر کربن سیاه برای تولید پلاسما متمرکز هستند. که بصورت فراصوتی برای رشد گونه‌های خوشه‌ی کربن بزرگتر سرد می‌شود. این مطالعه، متفاوت از مطالعات قبلی است که در آن‌ها به طور مستقیم مشخص کردن توزیع خوشه‌ی کربنی نوپای تشکیل شده توسط 4000 فرآیند تبخیر K CW SP بدون خنک کردن برخوردی و رشد خوشه دنبال می‌کردند. بخش دوم این کار بر روی بررسی قابلیت SP تبخیر برای بهبود خصوصیات شیمیایی پوشش‌های آلی برای کربن نسوز جاذب یا هسته‌های فلزی متمرکز است. تبخیر نرم بطور گسترده در برنامه‌های طیف‌سنج جرمی تک ذرات آئروسل کاربردی برای کاهش درجه‌ی تکه تکه شدن و افزایش سطح اطلاعات شیمیایی به دست آمده‌ی ترکیبات آلی استفاده شده است. به طور معمول، در این ابزار تبخیر نرم گونه‌های آلی آئروسل semivolatile با طرح واجذب / یونیزاسیون دو مرحله‌ایی به دست میاید که در آن یک لیزر پالسی IR (معمولاً یک پالس لیزر CO_2

sina-pub.ir

عمل کننده در 10.6 میکرون) برای مرحله‌ی واجذب استفاده می‌شود پلاسمون سطحی رزونانس نانوذرات طلا و نقره نیز شده است برای نشان دادن طرح تبخیر نرم پالس جایگزین برای تشخیص پپتیدهای کوچک در طیف‌سنج‌های جرمی ذره‌ی تک استفاده شده است. طرح تبخیر SP بحث شده در اینجا یک آنالوگ را ارائه می‌دهد ، معنای جدیدی از دستیابی به تبخیر نرم برای طیف‌سنج جرمی آئروسل که اندازه-گیری‌های گروه را ارائه می‌دهد. از آنجایی که این ابزار به طور معمول از سطوح مداوم گرم شده به جای لیزر پالسی استفاده می‌کنند ، تبخیر نرم معمولاً با سطوح بخارساز عمل کننده با کاهش درجه حرارت حاصل می‌شود. اندازه‌گیری denuder حرارتی نشان دادند که ذرات OA اکسید شده‌ی محیط باید تا درجه‌ی حرارت C ~225° برای چند ثانیه به منظور دستیابی به تبخیر کمی گرم شود. با این حال اندازه‌گیری‌های اخیر نشان می‌دهند، ،که تجزیه‌ی حرارتی مولکولهای آلی اکسید شده با اسید و گروهای عملی الکلی موثر حتی در 200 درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد و ممکن است ذاتاً سطح اطلاعات ترکیب شیمیایی را که می‌تواند با این روش به دست آورده شود محدود کند. در این بررسی عملکرد طرح SP تبخیر با مقایسه‌ی میزان قطعه قطعه شدن مشاهده شده در طیف جرمی آلی SP-AMS با آنهایی که با استفاده از یک گرم کننده‌ی مستمر عمل کننده در درجه حرارت محدود پایین‌تر از 200 درجه به دست آمده ارزیابی می‌شود. طیف پوشش آلی برای ذراتی شامل هم کربن مقاوم و هم هسته‌های فلزی بدست آورده می‌شود.

2. مواد و روش تجربی

2.1. VUV-SP-AMS.

استاندارد SP-AMS قبلاً بحث شده است. بطور خلاصه، در استاندارد SP-AMS، ذرات از طریق یک لنز آیرودینامیکی و پرتوی ذرات حاصله با طول موج 1064 نانومتر لیزر CW YAG نمونه‌گیری می‌شوند. ذراتی که تابشی با طول موج 1064 نانومتر را جذب می‌کنند(به عنوان مثال کربن سیاه و هسته‌ی فلزی) گرم و تبخیر می‌شوند. این حالت تشخیص گونه‌ی مقاوم جاذب و همچنین گونه‌ی غیر مقاوم جاذب در ذرات را آشکار می‌سازد. در حالی که اجزای کربن نسوز در طول SP در حدود 4000 کلوین در طول فرآیند تبخیر گرم می‌شوند، پوشش‌های آلی جاذب بخار می‌شوند به محضی

sina-pub.ir

که آنها به دمای تبخیر مربوطه خود برسند. در طول عملیات استانداردSP-AMS ، بخار گونه با EI 70 الکترون ولت یونیزه شده و با وضوح بالا توسط طیف سنجی جرمی آئروسل زمان پرواز شناسایی می‌شود. بنابراین، در این نسخه از واژه SP-AMS برای اشاره به عملیات استاندارد با EI 70 ولت استفاده می‌شود .

در این آزمایش SP-AMS برای یونیزاسیون با استفاده از نور VUV قابل تنظیم پرتوی دینامیک شیمیایی (9.0.2) منبع نور پیشرفته (ALS) در کتابخانه‌ی ملی لارنس برکلی اصلاح شد. عبارت VUV-SP-AMS برای اشاره به استفاده از ترکیبی از SP تبخیر و یونیزاسیون VUV استفاده می‌شود. این اندازه‌گیری نیاز به هماهنگی سه پرتوی متمایز (پرتو ذرات از1064 نانومتر YAG پرتو لیزر، و پرتو VUV سنکروترون) دارد. همپوشانی این سه پرتو در یک قفس یونیزه‌ی AMS بزرگ به دست آمد. بخارساز حرارتی AMS ، که اغلب در SP-AMS برای ایجاد تناوب بین طرح‌های SP و تبخیر حرارتی باقی می‌ماند ، از برای ورود پرتوی VUV از طریق یک فلنج سفارشی در برگشت AMS حذف می‌شود. زاویه 20 درجه بین پرتوی لیزر YAG و پرتوی ذرات برای جلوگیری از ورود پرتو ذرات به سیستم خلاء پرتو استفاده شد. AMS کار قبلی نشان داد که طیفVUV معمولاً کمتر پیچیده است و تکه تکه شدن یون در مقایسه با EI 70 الکترون کاهش می‌یابد به عنوان مثال، یونهای مولکولی مشاهده شده در طیفAMS-VUV squalane اکسید نشده و کمی اکسیده شده برای به دست آوردن بینش شیمیایی و مکانیستی برای واکنش با موفقیت مورد استفاده قرار گرفت. اکسیداسیون squalane در طول این آزمایش ولتاژ جلوبرنده‌ی لیزرSP بین دو توضعیت مختلف جایگزین شد. آزمایش‌های اولیه با نمونه سیاه ریگال برای شناسایی یک وضعیت ولتاژ بالا مورد استفاده قرار گرفت (V 1.28) که تبخیر و تشخیص همه‌ی هسته‌های کربنی مقاوم را میسر می‌سازد و تنظیم ولتاژ پایین (V 0.31) که تنها تبخیر پوشش‌های آلی و سیگنال حداقل هسته‌ی مقاوم را میسر می‌سازد. وضعیت ولتاژ بالا هنگام بررسی ترکیبات هسته کربن، و وضعیت ولتاژ کم در هنگام بررسی طیفVUV-SP-AMS گونه‌های

sina-pub.ir

آلی کربن نسوز جاذب و ذرات فلزی مورد استفاده قرار گرفت. مهم است که توجه داشته باشید که مقدار مطلق وضعیت ولتاژ جلوبرنده SP مورد استفاده در این آزمایشات به طور مستقیم بین ابزار قابل انتقال نمی‌باشد ، چون لیزر واقعی فلوئنس در منطقه تبخیر، به فاکتورهای اضافی مانند عملکرد لیزر پمپ، کوپلینگ پمپ لیزر با بلور Nd: YAG، و هم ترازی حفره بستگی خواهد داشت. در حالی کهاندازه‌گیری قدرت لیزر اطلاعات مستقیم بیشتری در مورد نفوذ لیزر فراهم می‌کند ، این اندازه‌گیری‌ها برای این مطالعات در دسترس نیست. بنابراین، مقادیر ولتاژ به سادگی در اینجا برای اشاره به وضعیت عمل کننده استفاده می‌شوند که در آن دوافراط مختلف از عمل SP مشاهده شد (به عنوان مثال،تبخیر هسته و پوشش در مقابل تبخیر تنها پوشش). طیف VUV نمونه‌ی کربن در 12 ولت ، از همه‌ی خوشه‌ی کربن گزارش شد ، از جمله C-C3، در این انرژی VUV یونیزه می‌شوند. از آنجایی که بسیاری از گونه‌های آلی دارای انرژی‌های یونیزاسیون کمتر از 10.5 ولت می‌باشند، این انرژی نزدیک شدن به آستانه‌ی طیف یونیزاسیون گونه‌ی آلی جاذب ر میسر می‌سازد. همچنین انرژی پرتوی VUV برای به دست آوردن منحنی‌های بهره‌وری VUV photoionization از چند نمونه اسکن شد. اسکن معمولاً در محدوده‌ی 8 تا 12 الکترون ولت با اندازه‌ی مرحله‌ی 0.25 الکترون ولت بود. انالیز TOF-AMS (نسخه 1.55) وآنالیز ToFAMS (نسخه 1.14) برای تجزیه و تحلیل، هر دو مجموعه‌ی داده استفاده شدند. برای اندازه‌گیری‌های VUV-SP-AMS، داده‌ی آشکارسازی جرم واحد تا m / z 2290 قابل دسترس می‌باشند، اما تجزیه و تحلیل با وضوح بالا تنها با شناسایی و اتصال یون با وضوح بالاهایی تا m / z 340 انجام می‌شود. کالیبراسیون m/z مجموعه داده با استفاده از یونهای هیدروکربن پلی‌آروماتیک شناخته شده انجام شد و یونهای آلی از مولکول‌های استاندارد آلی اکسیده شده در این مطالعه استفاده شدند. برای طیفی تفکیک‌پذیری توده‌ی واحد دقت کالیبراسیون m / z در m/z بالا با پیک‌های فولرین شناخته بررسی شد .

2.2. مواد.

sina-pub.ir

نمونه‌های کربنی قابل دسترس از لحاظ تجاری مورد بررسی در این کار شامل ریگال سیاه (کابوت ها Corpo سهمیه)، فولرین سیاه (نانو-C)، و C_{60} فولرن (مواد و الکتروشیمیایی پژوهش، MER، خلوص 99.9٪) بودند. ریگال سیاه و نمونه‌ی فولرین سیاه در آب اتمی شدند (TSIخروجی اتمی‌کننده‌ی ثابت)، و ذرات آئروسل polydisperse نتیجه پس از عبور از یک خشک کن DriRite انتشار یافتند. بمباران اتمی تحت آرگون به منظور کاهش تداخل سیگنال‌های هوا CO_2، CO، وH_2O انجام شد. ذرات C_{60} تحت نیتروژن آسیاب شدند و طی خشک شدن از یک کیسه بالش، با جریان آرگون از طریق کیسه پراکنده شدند.نمونه کربن تولید شده از شعله های آزمایشگاهی نیز در اینجا مورد بررسی قرر گرفتند. ذرات دوده‌ی شعله‌ی اتیلنی تولید شده با استفاده از یک شعله‌ی تخت مخلوط با جزئیات شرح داده شده است. دوده‌ی جمع‌آوری شده به یک ویال منتقل شد و با استفاده از یک آسیاب توپی (SPEX Certriprepمیکسر / آسیاب 5100) به منظور تسهیل پراکندگی خشک بعدی ذرات دوده با آرگون پودر شدند. نمونه دوده شعله‌ی متان از سوخت متان با استفاده از یک شعله‌ی پخش معکوس تولید شد. نمونه‌ی دوده‌ی شعله‌ی متان در فیلتر جمع‌آوری شد ، و به طور مستقیم در آب اتمی شد، از طریق خشک‌کن نفوذی عبور کرد، و با SP-AMS نمونه‌گیری شد. فیلترها برای تصفیه‌ی آب حاوی ذرات دوده‌ی آبدوست شعله‌ی متان (تولید شده توسط افشای نمونه دوده شعله متان با غلظت بالایی از ozone48) نیز در یک روش مشابه مورد بررسی قرار گرفت. طیف VUV-SP-AMS و SP-AMS پوشش‌های اکسیدی آلی اسپری شده توسط اتمی کردن اکسیدهای آلی با نانوذرات طلا، نقره، پلاتین به دست آمدند (سیگما آلدریچ). از آنجا که روند تبخیر SP-AMS برای کربن نسوز جاذب یا هسته‌ی فلزی انتخابی می‌باشد ، تنها سیگنال جذب شده‌ی اکسید آلی بر روی هسته‌ی جاذب در طیف SP-AMS یا VUV-SP-AMS. شناسایی شدند.