中国科学: 地球科学 2015 年 第 45 卷 第 12 期: 1886 ~ 1894
www.scichina.com earth.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS

论 文

单颗粒气溶胶质谱测定颗粒的有效密度

张国华[①], 毕新慧[①*], 韩冰雪[①②], 邱宁[③], 戴守辉[①②], 王新明[①], 盛国英[①], 傅家谟[①]

① 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640;
② 中国科学院大学地球科学学院, 北京 100049;
③ 中国科学院南海海洋研究所, 广州 510301
* 联系人, E-mail: bixh@gig.ac.cn

收稿日期: 2015-02-10; 接受日期: 2015-05-15; 网络版发表日期: 2015-11-20
中国科学院战略性先导科技专项项目(编号: XDB05020205)、国家自然科学基金项目(批准号: 41405131)和中国博士后科学基金项目(编号: 2014M550442)资助

摘要 单颗粒质谱技术已被广泛应用于气溶胶粒径和质谱特征的测量, 而对其他微物理性质的应用研究仍十分欠缺. 基于单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS), 本研究建立了两种测量气溶胶颗粒有效密度的方法: 一是利用 SPAMS 测径系统记录的颗粒散射光信号与 Mie 理论模型计算得到的光散射截面呈正相关关系, 通过最小二乘法拟合得到气溶胶颗粒的有效密度; 二是通过差分电迁移粒径分析仪(DMA)-SPAMS 仪器联用, 同时测量气溶胶颗粒的电迁移和真空空气动力学粒径, 从而计算不同粒径气溶胶颗粒的有效密度. 通过标准小球, 硫酸铵和硝酸钠的测试, 证明本研究建立的两种方法均可应用于气溶胶有效密度的测量. 该方法有效地拓展了 SPAMS 的分析功能, 使之成为能够同时对颗粒物的粒径、化学成分、光散射和密度的综合测量技术, 为深入认识气溶胶的环境和气候效应提供了强有力的分析手段.

关键词
气溶胶
有效密度
SPAMS
Mie理论
差分电迁移粒径分析仪

大气气溶胶对全球气候变化、区域环境污染以及人体健康都有重要影响(Pöschl, 2005). 在大气迁移过程中, 气溶胶颗粒会经历凝固、与痕量气体的多相反应、半挥发性物种的气粒分配作用和成云等各种物理化学过程, 导致气溶胶颗粒大小, 结构以及化学组成在不断变化(朱彤等, 2010; Pöschl, 2005). 由于气溶胶的复杂性及其不断变化的物理化学性质, 使得量化气溶胶的气候、环境和健康效应具有非常高的不确定性.

传统的单颗粒分析手段, 如结合X射线能量谱分析的扫描电子显微镜(SEM/EDX)和投射电子显微镜(TEM/EDX)等技术, 尽管能够获得丰富的单颗粒物理化学信息(包括粒径、形状及化学成分等), 然而这些方法在气溶胶采集、运输及保存过程容易造成挥发或半挥发性物质的损失和气溶胶化学组分的变化等(Bzdek等, 2012; Lee和Allen, 2012). 与这些技术相比, 质谱具有高灵敏度及快速响应等优点, 能够快速检测化学成分复杂的大气颗粒物, 近年来被广泛应用于大气气溶胶的研究中. 其中基于单颗粒分析的质谱技术(Single Particle Mass Spectrometry, SPMS)能够从单个颗粒层面上实时分析颗粒物粒径大小以及化学组成(Li等, 2011; Prather等, 1994). 过去20年,

中文引用格式: 张国华, 毕新慧, 韩冰雪, 邱宁, 戴守辉, 王新明, 盛国英, 傅家谟. 2015. 单颗粒气溶胶质谱测定颗粒的有效密度. 中国科学: 地球科学, 45: 1886–1894
英文引用格式: Zhang G H, Bi X H, Han B X, Qiu N, Dai S H, Wang X M, Sheng G Y, Fu J M. 2015. Measurement of aerosol effective density by single particle mass spectrometry. Science China: Earth Sciences, doi: 10.1007/s11430-015-5146-y

SPMS的应用深化了人们对气溶胶来源、大气老化过程和形成机制等方面的认识和理解(Creamean等, 2013; Pratt和Prather, 2012). 近年来, SPMS的应用被进一步拓展至同时分析气溶胶的粒径、化学成分、形状、有效密度、折射率、挥发性以及吸湿性等(Buzorius等, 2002; Pratt和Prather, 2009; Spencer等, 2007; Zelenyuk等, 2008), 极大促进了科学家对气溶胶理化特征及其环境、气候效应的认识. 然而在国内关于SPMS对大气气溶胶的研究报导还较少, 主要包括城市气溶胶混合状态、二次气溶胶形成机制的探索(Yang等, 2009, 2012), 以及利用自主研发的单颗粒气溶胶质谱实现气溶胶单颗粒化学成分的在线测量(夏柱红等, 2004; 梁峰等, 2005), 如对烟雾腔中气溶胶反应产生的二次有机气溶胶的研究等(王振亚等, 2006). 此外, 近年来中国商品化的单颗粒气溶胶质谱仪(SPAMS)也同样实现了单颗粒的粒径和化学成分的同时在线测量(黄正旭等, 2010; Li等, 2011), 已被应用于柴油车排放颗粒质谱特征、大气气溶胶混合状态的研究等(如何俊杰等, 2013; 李磊等, 2013). 这些研究主要围绕颗粒物的粒径和化学特征进行分析, 对气溶胶其他理化特征的研究仍有待拓展.

颗粒物密度是大气气溶胶的一个重要参数. 大气颗粒物由多种化合物组成, 形态差异较大, 通常用有效密度来反映颗粒物的平均密度和形状(DeCarlo等, 2004). 有效密度的分析方法通常是: 首先利用差分电迁移粒径分析仪(DMA)筛选特定电迁移粒径(d_m)的颗粒; 然后进入相关的仪器如ELPI(Electrical Low-Pressure Impactor)或APM(Aerosol Particle Mass Analyzer)测量得到质量, 通过一系列理论计算获得(Van Gulijk等, 2004; Virtanen等, 2006). 这种方法得到的有效密度为所有化学组分的平均有效密度. 本研究主要是利用SPAMS仪器, 改进其光学测径模块, 并利用仪器联用技术, 将SPAMS的分析功能进一步拓展至同时分析颗粒粒径、化学组成、有效密度和光散射.

1 研究方法

1.1 SPAMS 测量原理

SPAMS(广州禾信分析仪器有限公司)的测量原理(黄正旭等, 2010; Li等, 2011)如下: 气溶胶首先经过SPAMS的进样小孔(0.1 mm)进入空气动力学透镜, 被聚焦成的粒子束进入测径系统; 由两束与其运动方法垂直, 距离为6 cm平行的532 nm激光测量颗粒的飞行时间. 该时间被用于触发下游的电离激光(266 nm Nd:YAG), 将颗粒物电离为一系列的离子碎片, 最后由飞行时间质谱分析器检测这些碎片的质荷比. 当颗粒通过测径系统激光时, 系统自动记录其散射光信号. SPAMS最终测量得到单颗粒气溶胶的飞行时间, 散射光信号(Light Scattering Signals, LSS)和质谱信息. 气溶胶在测径系统中的飞行时间取决于其真空空气动力学粒径(d_{va}), 其转换关系可通过已知粒径的一系列聚苯乙烯标准小球(PSL, Nanosphere Size Standards, Duke Scientific Corp. , Palo Alto)标定.

1.2 DMA 测量原理

多分散的干燥气溶胶(Nafion membrane dryer)经静电中和器后进入DMA(Model 1500 Aerosol Generation and Monitoring System, MSP cooperation, MN, USA). 静电中和器的作用是使得颗粒荷电分布达到Bolzman平衡状态. 在DMA内部的电场作用下, 带电荷的颗粒将在外套筒与中心极杆之间的电场中发生迁移. 在某一电压下, 具有特定d_m的带电颗粒将迁移至DMA下端狭缝而逸出, 其余颗粒将随气流被过滤. 经由狭缝逸出的颗粒为单分散气溶胶颗粒, 具有相同的d_m. 通过软件控制电压扫描变化, 能实现对不同粒径气溶胶颗粒的选择.

1.3 实验室发生气溶胶样品的测量

本研究应用SPAMS分别对PSL小球, 硫酸铵和硝酸钠气溶胶(分析纯, 广州化工试剂公司)颗粒进行分析. 取少量样品溶于超纯水中(Milli-Q Grandient, Millipore Company, USA), 通过气溶胶发生系统(Model 1500 Aerosol Generation and Monitoring System, MSP cooperation, MN, USA)产生相应的气溶胶, 经干燥后通入分析仪器进行测量.

1.4 Mie 理论

Mie散射是求解球形散射体与电磁波场相互作用解析解的经典算法, 被广泛应用于气溶胶消光特征的研究(Lin等, 2013). Mie理论光散射截面积R_{theory}的计算公式:

$$R_{\text{theory}} = \frac{1}{k^2}\iint (|S1|^2 \sin^2\phi + |S2|^2 \cos^2\phi)\sin\theta \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi, \quad (1)$$

式中, k为波数$2\pi/\lambda$; λ为光波长, 文中λ=532 nm. $S1$和$S2$为振幅函数, 是与颗粒物复折射率$m=n+i\times k$和几何直径d_{p}有关的参数. 本研究仅推算气溶胶的散射特征, 因此仅取其实部n进行计算. θ为散射角, ϕ为偏振光的偏振角. d_{p}与本研究中SPAMS测量得到的d_{va}具有如下的关系:

$$d_{\text{va}} = d_{\text{p}} \frac{\rho_{\text{p}}}{\chi \cdot \rho_0}. \quad (2)$$

式中, ρ_{p}为颗粒物质量密度; ρ_0为单位密度(1.0 g cm^{-3}); χ为形状参数. 对于有效密度(ρ_{eff}), 文献中根据不同的气溶胶测量方式及理论计算的需要, 存在多种不同的定义(DeCarlo等, 2004). 本研究此处采用的定义可参照文献(Hand和Kreidenweis, 2002; Khlystov等, 2004):

$$\rho_{\text{eff}}^{I} = \frac{\rho_{\text{p}}}{\chi}. \quad (3)$$

对于球形实心颗粒, χ=1, $\rho_{\text{eff}}=\rho_{\text{p}}$; 对于非球形颗粒, $\rho_{\text{eff}}<\rho_{\text{p}}$.

结合式(1)~(3), 可将Mie理论光散射截面积R_{theory}表达为n和ρ_{eff}的函数.

1.5 DMA-SPAMS 分析气溶胶的有效密度

DMA-SPAMS应用于分析气溶胶有效密度的方法已有文献报道(Spencer等, 2007; Zelenyuk等, 2008). 该系统首先通过DMA选择特定电迁移粒径(d_{m})的气溶胶, 再由SPAMS测量分析其对应的d_{va}. 通过计算可获得其有效密度ρ_{eff}(DeCarlo等, 2004; Moffet等, 2008):

$$\rho_{\text{eff}}^{II} = \frac{d_{\text{va}}}{d_{\text{m}}} \cdot \rho_0. \quad (4)$$

在本实验中, 使用DMA选择一系列粒径(d_{m}=200~600 nm)的硫酸铵和硝酸钠颗粒, 由SPAMS进行分析. DMA选择颗粒粒径的系统误差约为1%.

2 结果与讨论

2.1 气溶胶散射光信号与 Mie 理论光散射截面的关系

SPAMS在散射光测量过程中, 由于颗粒物与激光束之间相对位置的变化以及激光束能量呈高斯分布, 气溶胶光散射信号波动较大(Moffet和Prather, 2005; Moffet等, 2008). 理论上只有运动到激光束中心的球形颗粒产生最大的散射光信号. 因此, 选择光散射信号的最大边界值以反映球形颗粒的光学性质, 且与Mie理论计算的假设相对应. 为有效去除离散值, 研究选择光散射信号的90%分位数作为散射光信号的边界值. 通过Mie理论计算得到一系列已知粒径(0.15, 0.3, 0.5, 0.72, 1.0, 2.0 μm)PSL小球(ρ_{p}=1.054 g cm^{-3}, n=1.59)的理论光散射截面R_{theory}. 图1展示了光散射信号的90%分位值与R_{theory}的关系. 可以看出, SPAMS测得的散射光信号LSS与颗粒的理论光散射截面R_{theory}具有显著的相关性, 由此可建立两者之间的线性关系.

2.2 最小二乘法拟合估计气溶胶的有效密度和折射率

在实验室模拟或野外观测中, 首先将SPAMS分析得到的单颗粒的d_{va}和散射光信号依据图1的线性关系转换为光散射截面积(R_{trans}); 然后根据给定范围的一系列气溶胶有效密度和折射率计算得到相应的Mie理论光散射截面积(R_{theory})(式(1)~(3)); 最后通过最小二乘法拟合:

$$\text{Square Error} = \sum_1^n (R_{\text{trans}} - R_{\text{theory}})^2. \quad (5)$$

根据拟合的最小方差值(Least Square Error, LSE), 获得颗粒的有效密度和折射率. 通常气溶胶折射率的范围为1.3~1.6; 有效密度为1~2.2 g cm^{-3}.

对硫酸铵和硝酸钠气溶胶测量结果拟合得到的标准平方差随折射率和有效密度的变化趋势见图2. 不难看出, LSE具有一系列组合的折射率和有效密度; 这些组合得到的R_{theory}都与R_{trans}具有显著的相关性(R>0.95, P<0.001). 通过对已知化合物折射率的估计, 可得到其相应的有效密度. 硫酸铵的折射率约为1.52, 得到其有效密度为1.53~1.63 g cm^{-3}. 硝酸钠的折射率约为1.34, 得到其相应的有效密度为2.0~2.15 g cm^{-3}. 该条件下得到的两种物质的光散射截面积测量值与理论值拟合具有良好的相关性(图3). 两者之间的显著差异意味着该方法能够有效分辨不同类型的气溶胶颗粒. 拟合得到的有效密度略低于硫酸铵(ρ_{p}=1.76 g cm^{-3}) 和硝酸钠(ρ_{p}=2.26 g cm^{-3})的实际密度, 是颗粒物的形状不规则(即χ>1, 见式(2))所致.

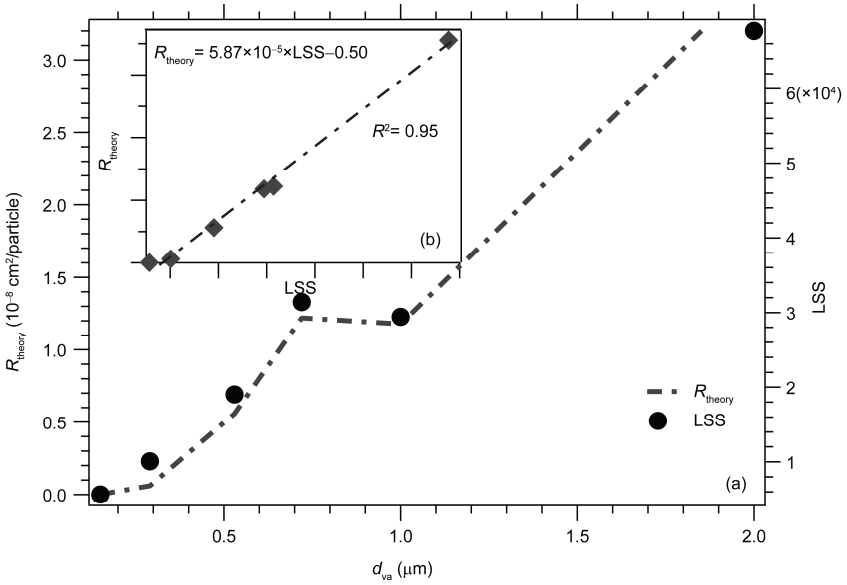

图 1　不同粒径(0.15, 0.3, 0.5, 0.72, 1.0, 2.0 μm)PSL 小球的光散射信号上界值(a)和其 Mie 理论光散射截面随粒径的变化趋势及其关系(b)

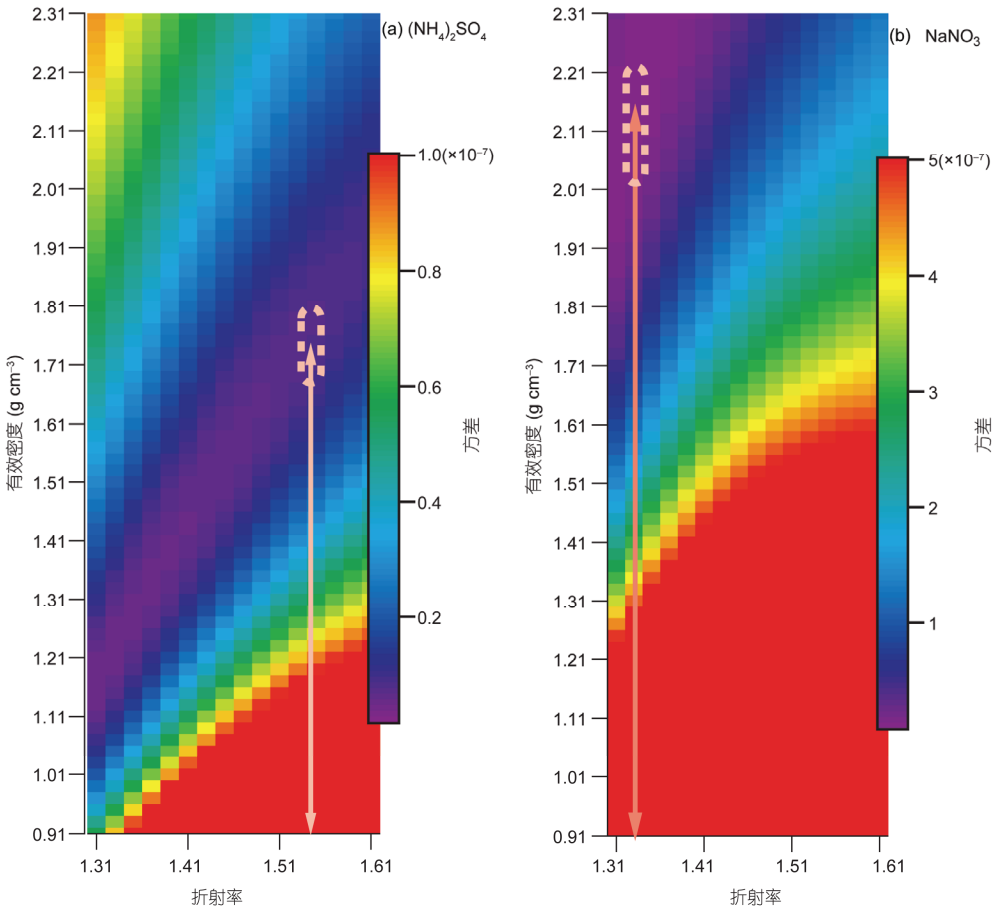

图 2　硫酸铵(a)和硝酸钠(b)的测量光散射截面积与一系列有效密度和折射率条件下的 Mie 理论光散射截面积的平方差

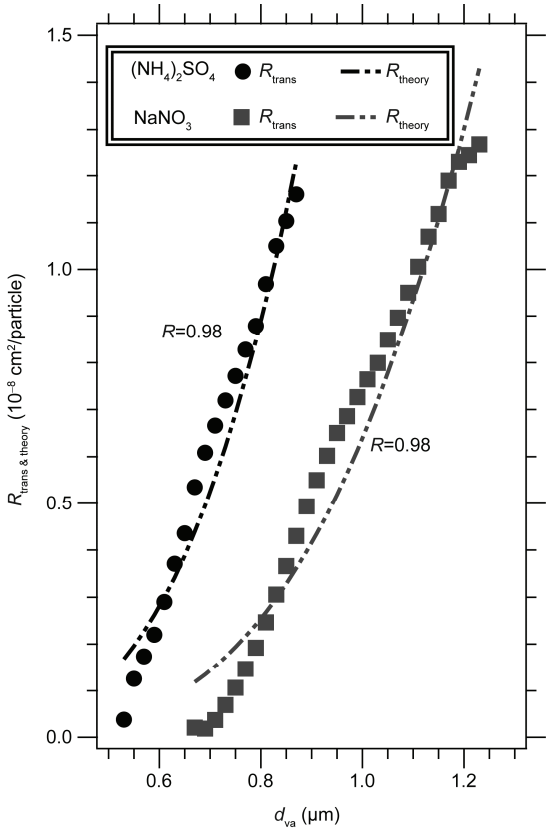

图3　硫酸铵和硝酸钠的光散射截面测量值与Mie理论拟合值随粒径的分布趋势

2.4节将通过这些特征进一步分析气溶胶的形状参数. 从该拟合结果可以看出, Mie理论适用于近球形结构的颗粒. 值得注意的是, 该拟合得到一系列折射率和有效密度的组合是因为其测量得到的粒径范围较窄, 在该范围内这些参数拟合得到的理论散射截面积比较接近(Moffet等, 2008). 从2.5节实际大气应用测量中可以看出, 当测量得到颗粒的粒径范围较宽时, 该拟合可同时获得颗粒物的有效密度和折射率.

2.3　DMA-SPAMS 测量气溶胶的有效密度

应用DMA-SPAMS对硫酸铵和硝酸钠颗粒的分析结果见图4. 出现不同的峰值是由于DMA选择的颗粒物带不同的电荷(Spencer等, 2007; Zelenyuk等, 2005, 2008), 可根据下式进行相应的计算:

$$\frac{d_p}{N}=\frac{2C(d_pVL)}{3\mu q_s\ln\left(\frac{R_o}{R_i}\right)}, \tag{6}$$

式中, N为电荷数; d_p与式(2)中一样, 为颗粒物粒径; V为DMA筛选某一粒径所对应的电压值(V); L, R_i, R_o分别为DMA电极的长度, 内径和外径(cm); μ为气体的黏性(Pa s); q_s为包覆气的流速(m s^{-1}). 如果颗粒带1个电荷, 则d_p=d_m.

结合式(6)与式(4)可计算出不同电迁移粒径硫酸铵和硝酸钠颗粒的有效密度, 结果见图5. 标准偏差依据图4中硫酸铵和硝酸钠的粒径分布半峰宽确定. 计算结果得到硫酸铵的有效密度为1.39~1.54 g cm^{-3}, 标准偏差为8%~12%; 硝酸钠的为1.85~1.99 g cm^{-3}, 标准偏差为8%~13%. 采用类似方法, Zelenyuk等(2005)测量得到的硫酸铵和硝酸钠的有效密度则分别为(1.6±0.03)和(2.1±0.01) g cm^{-3}. 不同粒径之间有效密度的差异主要由颗粒物的形状差异, 仪器对不同粒径颗粒物传输效率和系统误差造成. 总体上, 有效密度随粒径的增大而降低, 这与文献报到的结果一致: 主要是由于粒径大的硫酸铵和硝酸钠颗粒其形状更不规则(Zelenyuk等, 2006). 与Mie理论拟合方法相比, 该方法测量得到的有效密度较小. 实际上, Mie理论拟合是基于大量颗粒散射光信号的边界值, 得到的是近球形颗粒物的有效密度, 应为所有颗粒有效密度的最大值; 而DMA-SPAMS测量得到的则是所有颗粒有效密度的平均值. 值得一提的是该方法的另一优点为能够获得不同粒径颗粒物的有效密度.

2.4　气溶胶动力学形状参数的估计

根据以上测量得到的硫酸铵和硝酸钠的有效密度, 结合它们的质量密度, 可进一步估算它们的形状参数χ. 其中由Mie理论拟合方法得到的有效密度代入到式(3)中计算得到其相应的χ; 而DMA-SPAMS测量得到有效密度通过下式计算其χ_v(DeCarlo等, 2004; Spencer等, 2007):

$$\chi_v=\left(\frac{\rho_p}{\rho_{eff}^{II}}\right)^{\frac{2}{3}}. \tag{7}$$

应用两种方法计算得到的有效密度进行形状参数估计的结果见表1. 结果表明由DMA-SPAMS测量方法估计到的形状参数略大于Mie理论拟合估计得到的, 与文献报到的范围类似(Zelenyuk等, 2006). 与有效密度之间的差异相类似, Mie理论拟合结果进一步估计得到的形状参数χ更接近1, 代表形状近似球形

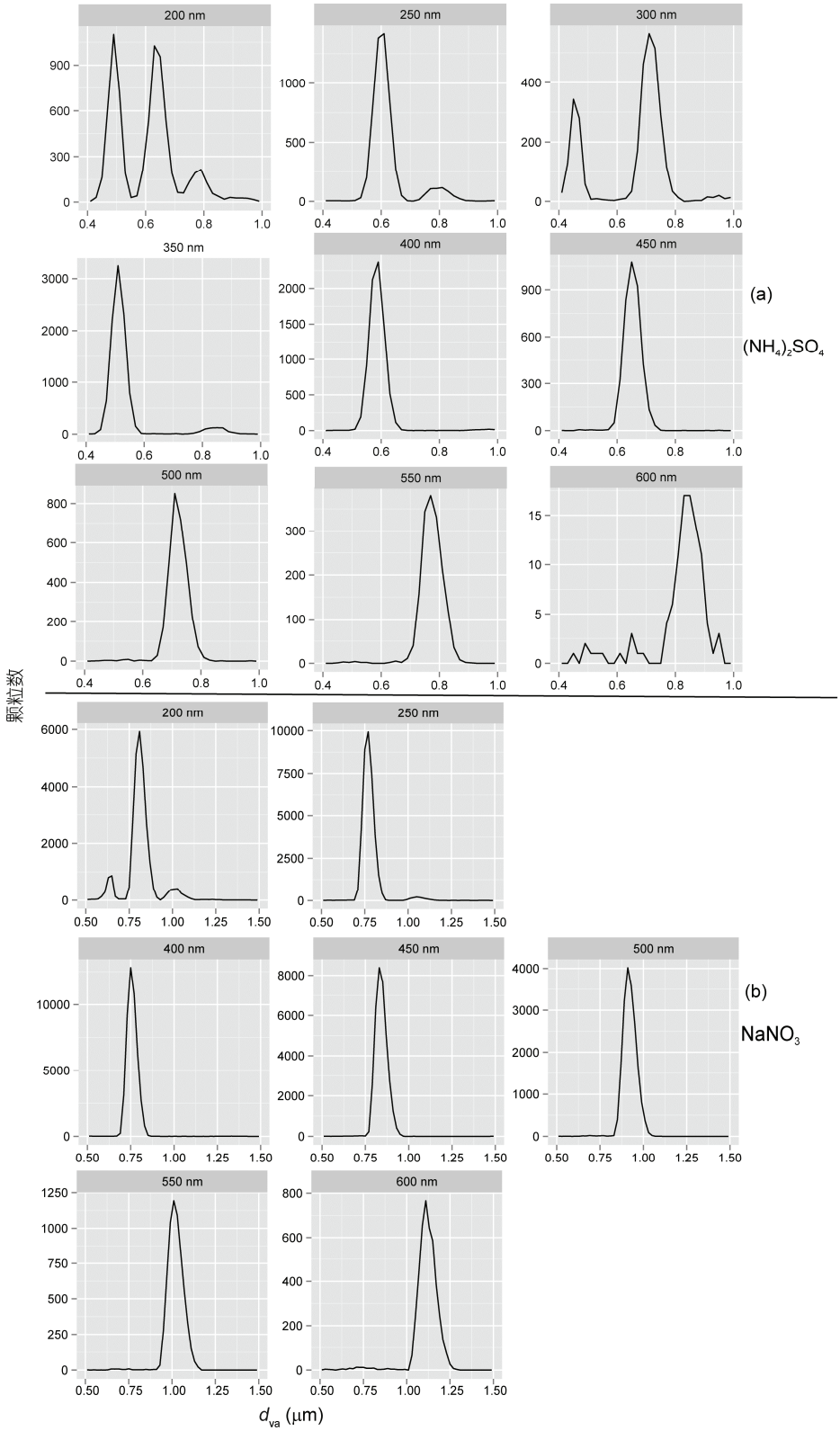

图 4　不同电迁移粒径(a)硫酸铵和(b)硝酸钠的颗粒数粒径分布

表 1　硫酸铵和硝酸钠的形状参数 [a)]

	χ(Mie)	χ_v(DMA-SPAMS)	文献报道
硫酸铵	1.11±0.05	1.13±0.03*	1.045~1.06(Zelenyuk等, 2006)
硝酸钠	1.09±0.06	1.13±0.02	1.07(Zelenyuk等, 2005)

a) d_m=200~400 nm; *为所有粒径颗粒形状参数的平均值

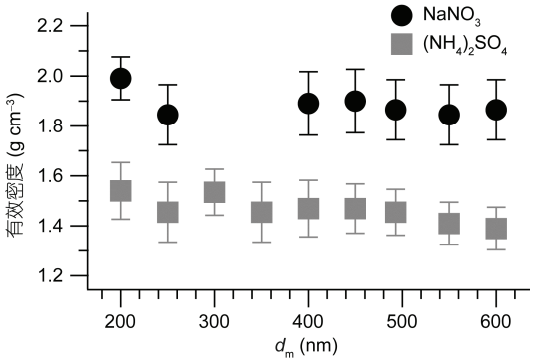

图 5　不同电迁移粒径硫酸铵和硝酸钠的有效密度

的颗粒物, 符合该方法的假设.

2.5　实际大气测量中的应用

本研究进一步应用该方法对广州实际大气气溶胶进行了分析. 由DMA-SPAMS测量d_m=350 nm颗粒得到的颗粒数粒径分布见图6. 根据上述的理论计算, 并考虑电荷分布等因素, 得到d_m=350 nm颗粒4个d_{va}峰值所对应的有效密度均值依次为0.79, 1.06, 1.32和1.56 g cm^{-3}. 结合不同峰值粒径的化学成分信息可进一步验证其有效密度的特征; 化学成分信息可根据SPAMS测量的质谱特征分类得到(Sullivan和Prather, 2005). d_{va}=(470±50) nm的颗粒主要为OC, 具有较低的有效密度(0.79 g cm^{-3}); 随粒径的增大, 颗粒物中金属成分的含量逐渐增加, 有效密度也随之增大. 此外, 随粒径增大, 颗粒物形状的变化(球形度增大)也可能是其有效密度增大的原因之一.

由SPAMS测量广州实际大气气溶胶得到的质谱特征经过分类后, 得到不同化学特征的颗粒数类. 本研究仅通过两种颗粒类型(海盐和有机物粒子)说明Mie理论拟合应用于实际大气气溶胶有效密度和折射率的估算. 从图7中可以看出, Mie理论拟合得到海盐粒子的有效密度为(1.41±0.04) g cm^{-3}, 折射率为1.41±0.04; OC颗粒的有效密度和折射率分别为(1.07±0.02) g cm^{-3}和1.53±0.04. 如前文所述, 当SPAMS测量得到的颗粒具有较宽的粒径范围时, 经

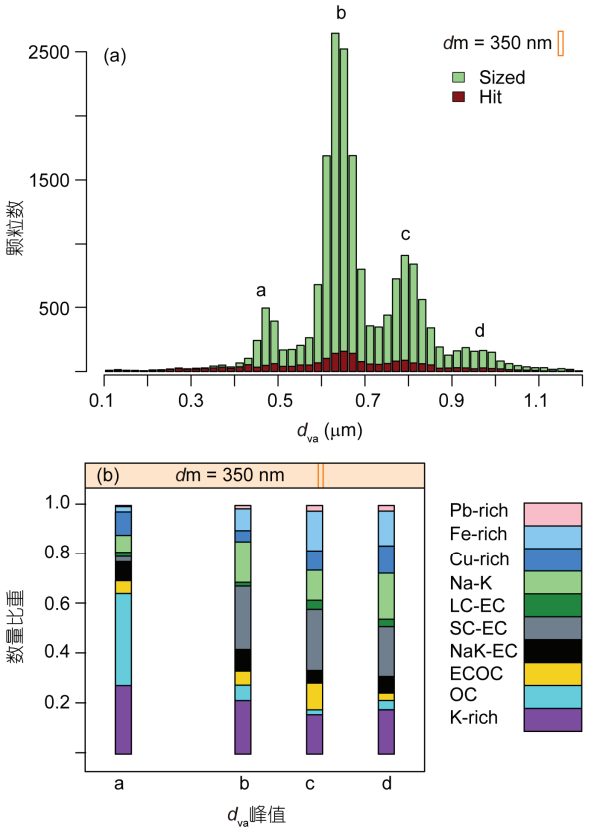

图 6　电迁移粒径为350 nm气溶胶颗粒个数随d_{va}的分布(a)及不同峰值粒径(± 50 nm)气溶胶的化学组成(b)

Sized, Hit 分别为 SPAMS 所有测径和电离到的颗粒. 根据质谱特征进一步将电离到的颗粒分类得到下图中的颗粒类型(按质谱特征命名), 反应了颗粒物化学成分的差异(Zhang 等, 2013): 含有富钾颗粒(K-rich)、有机碳颗粒(OC)、元素碳颗粒(SC-EC, LC-EC, NaK-EC)、OC 和 EC 内混颗粒(ECOC)、富含钠和钾颗粒(Na-K)、富含重金属颗粒(Cu-rich, Fe-rich, Pb-rich)

拟合能够同时估算颗粒的有效密度和折射率(Moffet等, 2008). Zelenyuk等(2006)的研究表明立方晶状的NaCl颗粒有效密度为1.6~2.0 g cm^{-3}, 随粒径增大呈下降趋势; 而球状晶体的有效密度为2.1 g cm^{-3}左右. 从化学成分上看, 本研究测量到的海盐颗粒已经过一定程度的老化, 部分NaCl被转化为$NaNO_3$. 由此可推断本研究观测到的海盐粒子密度小于NaCl晶体是

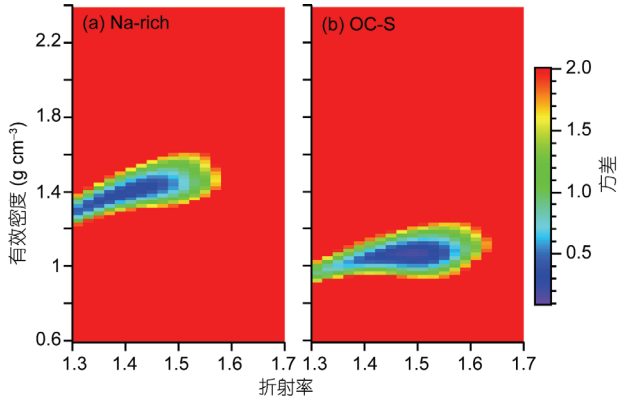

图 7　富钠或海盐(a)和有机物颗粒(b)的测量光散射截面与一系列有效密度和折射率条件下的 Mie 理论光散射截面的标准平方差

由于老化过程中海盐粒子形状和化学成分的变化. 通过类似的方法, Moffet 等(2008)报道美国加州大气中OC颗粒的有效密度和折射率分别为1.38 g cm^{-3}和1.44. 广州与加州大气OC颗粒物有效密度可能源于两区域OC颗粒化学成分的差异.

3　结论

本研究应用单颗粒气溶胶质谱(SPAMS)发展了同时对颗粒物的粒径、密度、光散射和化学成分的综合测量方法, 并初步尝试在外场中的应用测量. 对气溶胶散射光信号和Mie理论的对比分析可获得颗粒物的有效密度和折射率. DMA-SPAMS联合测量方法同时测量气溶胶的电迁移和真空空气动力学粒径, 可获得不同粒径颗粒物的有效密度.本研究提供了多方位测量气溶胶的方法, 有效拓展了SPAMS在气溶胶微观物理性质表征中的应用.

参考文献

何俊杰, 张国华, 王伯光, 陈多宏, 毕新慧, 钟流举, 盛国英, 傅家谟, 周振, 李磊. 2013. 鹤山灰霾期间大气单颗粒气溶胶特征的初步研究. 环境科学学报, 33: 2098–2104

黄正旭, 高伟, 董俊国, 李磊, 粘慧青, 傅忠, 周振. 2010. 实时在线单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪的研制. 质谱学报, 31: 332–341

李磊, 谭国斌, 张莉, 傅忠, 粘慧青, 黄正旭, 周振, 李梅. 2013. 运用单颗粒气溶胶质谱仪分析柴油车排放颗粒物. 分析化学, 41: 1831–1836

梁峰, 张娜珍, 王宾, 侯可勇, 渠洪波, 李海洋. 2005. 在线测量气溶胶大小和化学组分的质谱技术与应用. 质谱学报, 26: 193–197

王振亚, 郝立庆, 周留柱, 郭晓勇, 赵文武, 方黎, 张为俊. 2006. 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. 中国科学B辑: 化学, 36: 58–63

夏柱红, 方黎, 郑海洋, 孔祥和, 周留柱, 顾学军, 朱元, 张为俊. 2004. 气溶胶单粒子化学成分的实时测量. 分析化学, 32: 973–976

朱彤, 尚静, 赵德峰. 2010. 大气复合污染及灰霾形成中非均相化学过程的作用. 中国科学: 化学, 40: 1731–1740

Buzorius G, Zelenyuk A, Brechtel F, Imre D. 2002. Simultaneous determination of individual ambient particle size, hygroscopicity and composition. Geophys Res Lett, 29: 1974, doi: 10.1029/2001GL014221

Bzdek B R, Pennington M R, Johnston M V. 2012. Single particle chemical analysis of ambient ultrafine aerosol: A review. J Aerosol Sci, 52: 109–120

Creamean J M, Suski K J, Rosenfeld D, Cazorla A, DeMott P J, Sullivan R C, White A B, Ralph F M, Minnis P, Comstock J M, Tomlinson J M, Prather K A. 2013. Dust and biological aerosols from the Sahara and Asia influence precipitation in the Western U.S. Science, 339: 1572–1578

DeCarlo P F, Slowik J G, Worsnop D R, Davidovits P, Jimenez J L. 2004. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Aerosol Sci Tech, 38: 1185–1205

Hand J L, Kreidenweis S M. 2002. A new method for retrieving particle refractive index and effective density from aerosol size distribution data. Aerosol Sci Tech, 36: 1012–1026

Khlystov A, Stanier C, Pandis S N. 2004. An algorithm for combining electrical mobility and aerodynamic size distributions data when measuring ambient aerosol. Aerosol Sci Tech, 38: 229–238

Lee S H, Allen H C. 2012. Analytical measurements of atmospheric urban aerosol. Anal Chem, 84: 1196–1201

Li L, Huang Z X, Dong J G, Li M, Gao W, Nian H Q, Fu Z, Zhang G H, Bi X H, Cheng P, Zhou Z. 2011. Real time bipolar time-of-flight mass spectrometer for analyzing single aerosol particles. Int J Mass Spectrom, 303: 118–124

Lin Z J, Tao J, Chai F H, Fan S J, Yue J H, Zhu L H, Ho K F, Zhang R J. 2013. Impact of relative humidity and particles number size distribution

on aerosol light extinction in the urban area of Guangzhou. Atmos Chem Phys, 13: 1115–1128

Moffet R C, Prather K A. 2005. Extending ATOFMS measurements to include refractive index and density. Anal Chem, 77: 6535–6541

Moffet R C, Qin X Y, Rebotier T, Furutani H, Prather K A. 2008. Chemically segregated optical and microphysical properties of ambient aerosols measured in a single-particle mass spectrometer. J Geophys Res, 113: 1–11

Pöschl U. 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. Angew Chem-Int Edit, 44: 7520–7540

Prather K A, Nordmeyer T, Salt K. 1994. Real-time characterization of individual aerosol-particles using time-of-flight mass spectrometry. Anal Chem, 66: 1403–1407

Pratt K A, Prather K A. 2009. Real-time, single particle volatility, size, and chemical composition measurements of aged urban aerosols. Environ Sci Technol, 43: 8276–8282

Pratt K A, Prather K A. 2012. Mass spectrometry of atmospheric aerosols Recent developments and applications. Part II: On-line mass spectrometry techniques. Mass Spectrom Rev, 31: 17–48

Spencer M T, Shields L G, Prather K A. 2007. Simultaneous measurement of the effective density and chemical composition of ambient aerosol particles. Environ Sci Technol, 41: 1303–1309

Sullivan R C, Prather K A. 2005. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation. Anal Chem, 77: 3861–3885

Van Gulijk C, Marijnissen J C M, Makkee M, Moulijn J A, Schmidt-Ott A. 2004. Measuring diesel soot with a scanning mobility particle sizer and an electrical low-pressure impactor: Performance assessment with a model for fractal-like agglomerates. J Aerosol Sci, 35: 633–655

Virtanen A, Ronkko T, Kannosto J, Ristimaki J, Makela J M, Keskinen J, Pakkanen T, Hillamo R, Pirjola L, Hameri K. 2006. Winter and summer time size distributions and densities of traffic-related aerosol particles at a busy highway in Helsinki. Atmos Chem Phys, 6: 2411–2421

Yang F, Chen H, Wang X N, Yang X, Du J F, Chen J M. 2009. Single particle mass spectrometry of oxalic acid in ambient aerosols in Shanghai: Mixing state and formation mechanism. Atmos Environ, 43: 3876–3882

Yang F, Chen H, Du J F, Yang X, Gao S, Chen J M, Geng F H. 2012. Evolution of the mixing state of fine aerosols during haze events in Shanghai. Atmos Res, 104: 193–201

Zelenyuk A, Cai Y, Chieffo L, Imre D. 2005. High precision density measurements of single particles: The density of metastable phases. Aerosol Sci Tech, 39: 972–986

Zelenyuk A, Cai Y, Imre D. 2006. From agglomerates of spheres to irregularly shaped particles: Determination of dynamic shape factors from measurements of mobility and vacuum aerodynamic diameters. Aerosol Sci Tech, 40: 197–217

Zelenyuk A, Imre D, Han J H, Oatis S. 2008. Simultaneous measurements of individual ambient particle size, composition, effective density, and hygroscopicity. Anal Chem, 80: 1401–1407

Zhang G H, Bi X H, Li L, Chan L Y, Li M, Wang X M, Sheng G Y, Fu J M, Zhou Z. 2013. Mixing state of individual submicron carbon–containing particles during spring and fall seasons in urban Guangzhou, China: A case study. Atmos Chem Phys, 13: 4723–4735