

# 光镊技术观测悬浮丙二酸/硝酸钠液滴中丙二酸的分配过程

吕席卷<sup>1</sup>, 张韫宏<sup>2\*</sup>

1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081

2. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 100081

**摘要** 半挥发性有机物(SVOCs)在颗粒间的重新分配过程, 对于理解大气颗粒物的生长和沉降具有重要意义。光镊-受激拉曼光谱技术, 相比于其他悬浮技术, 不但可以悬浮液滴, 而且能获得液滴的常规拉曼散射光谱, 得到液滴的化学组成和结构等信息, 根据受激拉曼米氏散射共振可以计算出液滴的半径和折射率随环境的变化。光镊受激拉曼光谱技术的优势, 体现在颗粒半径可以精确测量, 化学组成、相态和形态可控, 并可实现长时间观测。采用光镊-受激拉曼光谱技术, 观测了不同摩尔比(OIR)的丙二酸/硝酸钠的悬浮液滴, 与样品池内壁沉积的颗粒中丙二酸的重新分配过程。发现当OIR为1:1时, 光镊悬浮的液滴和样品池沉积的液滴在整个观测相对湿度(RH)内均未有硝酸钠晶体析出, 在恒定RH下, 悬浮液滴的半径随着丙二酸的蒸发而缓慢减小。当OIR为1:2及1:3, 即硝酸钠的含量较多时, 在RH分别低于52.5%, 58%的条件下, 悬浮液滴的半径在恒定RH下并没有减小反而逐渐增加, 这表明丙二酸在悬浮液滴与周围样品池沉积的液滴之间发生了重新分配, 归因于低RH下, 样品池表面沉积的液滴中, 硝酸钠经历了异相成核而出现了结晶, 而悬浮液滴始终保持溶液状态。因此样品池表面沉积颗粒物的丙二酸蒸汽压, 远大于没有结晶的悬浮液滴中丙二酸的蒸汽压, 从而使得丙二酸由样品池内壁上的颗粒物挥发转移至悬浮液滴中, 使得悬浮液滴的半径增大。这对于解释SVOC在外混的不同相态颗粒间的重新分配过程是一个很好的模型。

**关键词** 半挥发性有机物; 光镊; 重新分配; 丙二酸/硝酸钠

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3098-04

## 引言

气溶胶与大气中半挥发性有机物(SVOC)的气粒平衡和气粒分配, 决定了气溶胶的生成、长大、沉降等基本物理化学过程<sup>[1]</sup>, 影响着大气气溶胶数量、组成、质量浓度、颗粒物的尺寸。了解半挥发性有机化合物的气粒分配, 有助于理解大气气溶胶颗粒形成和转化, 进而深入认识颗粒物对大气辐射平衡、大气化学过程及区域气候的影响, 从而为细颗粒物污染的治理提供科学依据。

低分子量的二元羧酸如丙二酸, 是大气中普遍存在的水溶性有机物, 也是大气中重要的SVOC, 这类有机酸具有较低的饱和蒸汽压, 容易凝聚在大气颗粒物中, 进而影响颗粒物的生成、长大。硝酸钠是普遍存在于大气颗粒物的重要无机组份, 是海盐气溶胶和氮氧化物经过一系列反应后的产物。光镊-受激拉曼系统可以捕获气溶胶单颗粒, 获得高信噪

比的受激拉曼光谱, 在研究单颗粒气溶胶的气粒分配问题以及物理化学性质中具有独到的优势<sup>[2-4]</sup>。当RH降低的时候, 光镊中悬浮的颗粒是一个均相成核的过程, 而样品池周边沉积的液滴则是异相成核过程, 因此, 悬浮的液滴和样品池沉积的液滴在相同的湿度条件下就会呈现不同的相态, 本工作选择丙二酸/硝酸钠为研究体系, 采用光镊-受激拉曼光谱技术, 研究不同OIRs(1:1, 1:2, 1:3)、不同RH下, 丙二酸在悬浮的丙二酸/硝酸钠液滴和其周围沉积在样品池内壁上的丙二酸/硝酸钠液滴之间的重新分配过程。

## 1 实验部分

丙二酸(分析纯, 99.5%, 北京化学试剂公司)和硝酸钠(分析纯, 99%, 北京化学试剂公司), 溶解在去离子水中制备OIR分别为1:1, 1:2, 1:3的硝酸钠和丙二酸的混合溶液, 所有试剂均未进行再次处理。通过医用超声雾化器

收稿日期: 2019-09-03, 修订日期: 2020-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(91544223)资助

作者简介: 吕席卷, 1986年生, 北京理工大学材料学院博士后 e-mail: 7520180040@bit.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: yhz@bit.edu.cn

(Yuyue 402AI model)雾化产生气溶胶颗粒,气溶胶颗粒再通过喷嘴进入样品池。

光镊受激拉曼系统用于测量单颗粒气溶胶的物理化学过程及性质已在过往的研究中进行了详细的阐述<sup>[2-3, 5]</sup>,光镊-拉曼系统有激光产生部分、液滴捕获部分、图像收集设备、拉曼信号收集设备组成。激光由激光器发出先经过几个反射镜,然后经过透镜组,再通过二向色镜反射进入分束镜,通过 $100\times$ 浸油显微镜物镜聚焦形成光学陷阱,所用的为非荧浸油(Cargille, type FF,  $n=1.48$ ),位于 $455\text{ nm}$ 蓝色LED灯给捕获液滴成像提供光源,蓝光通过分束镜和二向色镜,再通过短波通移除激光散射光,最后投射到照相机上,通过照相机可以对捕获液滴进行平面成像。液滴的反向拉曼散射信号先有长波滤去有激光和LED光波长范围的光,然后聚焦到拉曼光谱仪狭缝,采集光谱的时间分辨为 $1\text{ s}$ 。

## 2 结果与讨论

采用光镊技术悬浮不同有机无机摩尔比的丙二酸/硝酸钠/水液滴,因为实验是采用医用雾化器向样品池中喷气溶胶液滴,除了被激光操控的液滴外,样品池器壁上也会沉积气溶胶液滴,悬浮液滴中的低挥发性有机物丙二酸和样品池上附着的混合液滴中丙二酸是如何进行再分配的,我们结合

受激拉曼光谱技术进行探究。

图1(a)表示OIR为 $1:3$ 时,RH为 $35\%$ 时,丙二酸/硝酸钠/水液滴在不同时刻的受激拉曼光谱。波长位于 $\sim 635\text{ nm}$ 到 $\sim 660\text{ nm}$ 为水中OH的伸缩振动的自发拉曼散射,对应的斯托克斯位移为 $3\ 050\sim 3\ 650\text{ cm}^{-1}$ 。可以看出对于OIR为 $1:3$ 的丙二酸/硝酸钠/水液滴,当液滴所处的气相RH为 $35\%$ 时,其耳语回音膜OH共振峰位随着时间延长发生了位移,如图1(b)所示,峰位向高波段移动。图1(c)是OIR为 $1:3$ ,RH为 $70\%$ 时,收集的不同时刻受激拉曼光谱,对应的OH共振峰的位移如图1(d)所示,可以看出在恒定RH下,随着时间的延长,峰位向低波段移动,和 $30\%$  RH下的峰位移动方向相反。根据共振峰位的情况,可以获得液滴的半径。

实验过程中OIR= $1:3$ 体系的时间分辨半径如图2(a)所示,结果表明,当湿度恒定在 $70\%$ 时,液滴半径随着丙二酸的挥发持续减小,当湿度下降至 $\sim 58\%$ 时,液滴首先响应湿度变化,随湿度的降低半径减小,而后液滴开始出现半径增大现象。当RH恒定在 $47\%$ , $35\%$ , $20\%$ 时,液滴半径都出现迅速增大现象。当湿度恒定在 $47\%$ ( $3\ 096\text{ s}$ )时,液滴的半径增大 $50\text{ nm}$ ,当湿度恒定在 $35\%$ ( $3\ 146\text{ s}$ )时,液滴半径增大 $61\text{ nm}$ 。

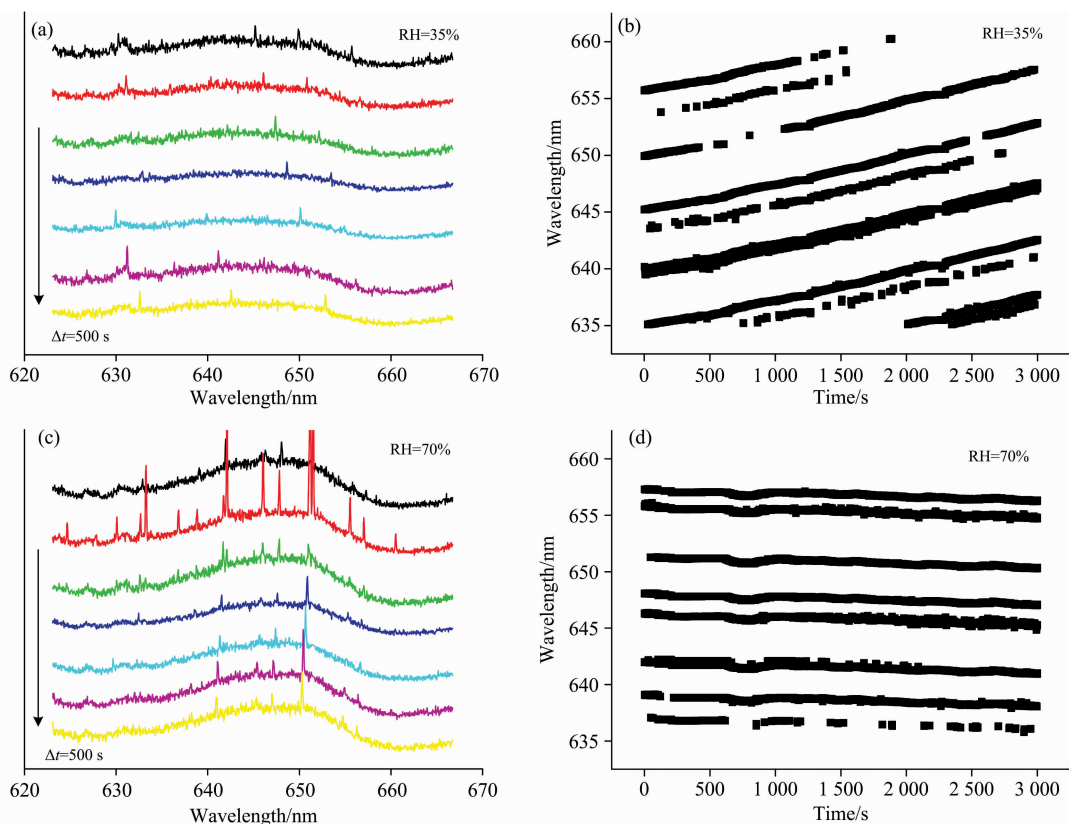


图 1 (a)和(c)分别表示丙二酸/硝酸钠/水液滴 OIR 为  $1:3$ , RH 分别为  $35\%$ ,  $70\%$  时液滴在不同时刻的受激拉曼光谱图; (b)和(d)分别为 RH 为  $35\%$ ,  $70\%$  时对应的耳语回音膜 OH 共振峰峰位随时间位移情况

Fig. 1 (a, c) CERS of malonic acid/sodium nitrate/water droplets with OIR of  $1:3$  at  $35\%$  RH and  $70\%$  RH, respectively; (b, d) The time evolution of the wavelengths of the WGM resonant modes on the OH band for the malonic acid/sodium nitrate/water droplet with OIR of  $1:3$  at  $35\%$  RH and  $70\%$  RH, respectively

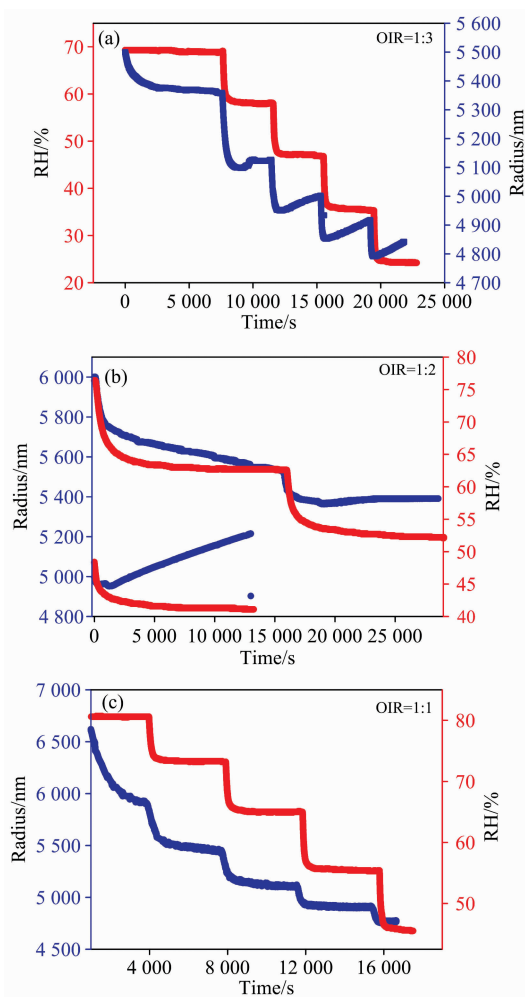


图 2 不同摩尔比 OIR 液滴的随 RH (红线) 变化的时间分辨液滴半径 (蓝色), 1 : 3 (a); 1 : 2 (b); 1 : 1 (c)

Fig. 2 Radius (blue line) and RH (red line) of malonic acid/sodium nitrate/water droplets with the OIR of 1 : 3 (a), 1 : 2 (b), 1 : 1 (c)

与此同时, 当 OIR=1 : 2 时有类似现象, 当 RH 从 77% 降至 62.5% 并恒定 3~4 h, 液滴半径随 RH 的下降而减小, 而后 RH 恒定时液滴半径随着悬浮液滴中丙二酸的挥发而减

小, 当 RH 下降至约为 52.5% 时出现液滴半径先随湿度下降而减小然后出现半径增大现象如图 2(b) 所示。当 RH 恒定在 41.5% (3 071 s) 时液滴半径增大 63 nm, 如图 2(b) 所示, 而当 OIR=1 : 1 时, 在所测湿度范围恒定湿度下均未观测到液滴半径增大现象。如图 2(c) 所示, 样品池内湿度台阶式递减, 在每个台阶恒定 1 h 以上, 液滴的半径随湿度变化而改变, 当液滴响应完湿度带来的尺寸变化后, 半径随着丙二酸的挥发而减小。硝酸钠含量较少时, 即使湿度较低的情况下器壁附着的液滴中的硝酸钠也不结晶, 这表明只有当液滴中硝酸钠所占的比例较大时才出现液滴长大现象, 这时器壁上附着的丙二酸硝酸钠混合液滴中的硝酸钠发生了异相成核, 硝酸钠的结晶使得其中丙二酸的饱和蒸汽压大于悬浮液滴中丙二酸的饱和蒸汽压, 从而使结晶液滴中的丙二酸冷凝到悬浮液滴, 使得悬浮液滴增长, 即悬浮液滴的半径增大, 此时便发生了丙二酸在结晶颗粒和悬浮颗粒之间的重新分配。Gao 等<sup>[6]</sup>在甘油和硝酸钠体系的研究中也发现了类似现象, 当甘油和硝酸钠有机无机摩尔比分别为 1 : 1 和 1 : 3, 相对湿度分别在 45.3% 和 55.7% 及以下时, 液滴半径在恒定湿度下随着甘油的挥发反而增大, 表明此时悬浮液滴中的甘油和器壁附着的甘油进行了重新分配。这就为半挥发性有机污染物不同相态间的重新分配问题提供了一个较好的模型。

### 3 结 论

采用光镊-受激拉曼光谱技术讨论了激光悬浮的液滴中丙二酸和样品池器壁附着的丙二酸之间的重新分配过程, 结果表明当 OIR=1 : 1 时, 液滴半径在恒定湿度下因为丙二酸的挥发持续减小, 而当 OIR=1 : 3, 1 : 2, 硝酸钠含量较多时, 湿度分别恒定在 RH=58%, 52.5% 以下时, 液滴半径出现增大现象, 这是因为当样品池湿度分别低于 RH=58% (OIR=1 : 3), 52.5% (OIR=1 : 2) 时, 样品池器壁上沉积的液滴中的硝酸钠风化结晶, 而悬浮液滴中的硝酸钠仍以液体存在, 使得结晶液滴中的丙二酸的饱和蒸汽压高于悬浮液滴中的丙二酸的饱和蒸汽压, 导致器壁沉积的液滴中的丙二酸挥发冷凝至悬浮液滴, 从而使悬浮液滴半径增大。这对理解 SVOC 在不同相态外混的颗粒间的重新分配过程起重要作用。

### References

- [1] Kulmala H V M, Petäjä T, Dal Maso M, et al. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 35: 143.
- [2] LÜ Xi-juan, GAO Xiao-yan, MA Jia-bi, et al (吕席卷, 高晓艳, 马嘉璧, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(5): 1648.
- [3] Lv X J, Wang Y, Cai C, et al. *Spectrochimica Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 200: 179.
- [4] Marshall F H, Miles R E H, Song Y C, et al. *Chemical Science*, 2016, 7: 1298.
- [5] Wang L N, Cai C, Zhang Y H. *Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121: 8551.
- [6] Gao Xiaoyan, Ma Jiabi, Zhang Yunhong. *Royal Society Open Science*, 2018, 5: 170819.

# Observation of the Repartitioning of Malonic Acid in Levitated Malonic Acid/ $\text{NaNO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$ Droplets by Optical Tweezers

LÜ Xi-juan<sup>1</sup>, ZHANG Yun-hong<sup>2\*</sup>

1. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

**Abstract** Exploring the repartitioning process of semi-volatile organic compounds (SVOCs) between particles is important for understanding the growth and shrinkage of atmospheric particulates. Optical tweezers-stimulated Raman spectroscopy, compared with other suspension techniques, can not only suspend droplets, but also obtain the chemical composition, structure of droplets and other information according to the conventional Raman scattering spectra of droplets. The radius and refractive index of droplets can be calculated according to stimulated Raman-Mie scattering resonance. The advantages of optical tweezers stimulated Raman spectroscopy are that particle radius can be accurately measured, chemical composition, phase and shape can be controlled, and long-term observation can be realized. In this study, optical tweezers coupled with cavity-enhanced Raman spectroscopy was used to observe the repartitioning of malonic acid between a levitated malonic acid/ $\text{NaNO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  droplet and surrounding malonic acid/ $\text{NaNO}_3$ / $\text{H}_2\text{O}$  droplets deposited on the inner wall of a chamber with different organic to inorganic molar ratios (OIRs). It was found that when the OIR was 1 : 1, no  $\text{NaNO}_3$  crystallization occurred both for levitated and deposited droplets in the whole relative humidity (RH) range, the radius of the levitated droplet decreased slowly due to the evaporation of malonic acid from the levitated droplet at constant RHs. When the OIRs were 1 : 2 and 1 : 3, the radius of the suspension droplets did not decrease but increased gradually when the RH was lower than 52.5% and 58% respectively. This indicated that the repartitioning of malonic acid occurred. The reason was that  $\text{NaNO}_3$  in the deposited droplets was crystallized when RH was lower than 52.5% for 1 : 2 or 58% for 1 : 3. So the vapor pressure of malonic acid at the surface of deposited droplets was higher than that of the levitated droplet which always remained as liquid droplet without  $\text{NaNO}_3$  crystallization, resulting in the transfer of malonic acid from the deposited ones to the levitated one. This is a good model for explaining the repartitioning process of SVOC among different phase particles states.

**Keywords** Semi-volatile organic compounds; Optical tweezers; Repartitioning; Malonic/ $\text{NaNO}_3$

(Received Sep. 3, 2019; accepted Jan. 16, 2020)

\* Corresponding author