

热解法分离大气颗粒物中几种主要铵盐*

伦小秀 张晓山 牟玉静

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要 本文实验了分离大气颗粒物样品中硫酸铵、硝酸铵、氯化铵的热解方法. 在 70℃ 的条件下, 经过 3h, 硝酸铵和氯化铵就已基本挥发完全, 而硫酸铵没有明显的损失. 利用该方法, 分离测定了一些大气颗粒物样品中的硫酸铵、硝酸铵、氯化铵及相应的其它金属盐. 实验表明, 热解法对于分离表征大气颗粒物中的铵盐是简单和实用的.

关键词 大气颗粒物, 铵盐, 热解分离.

硫酸盐和硝酸盐是大气颗粒物尤其是细颗粒物 ($PM_{2.5}$) 中的重要成分^[1], 所以, 分别测定大气颗粒物中的硫酸铵、硝酸铵和氯化铵以及相应的其余金属盐是有意义的. 要分别测定上述物质在大气颗粒物中的浓度, 须先将它们分离. Sturges 等^[2, 3]认为, 在一定的条件下, 大气颗粒物样品中的硝酸铵和氯化铵可完全挥发成为气态 HNO_3 , HCl 和 NH_3 , 硫酸盐和金属硝酸盐等则留在样品中.

本文实验了分离测定大气颗粒物样品中硫酸铵、硝酸铵、氯化铵的热解方法.

1 热解实验

热解装置由一个多层的不锈钢采样头、气相色谱仪组成. 将采集有样品的 Teflon 膜置于干燥洁净的不锈钢多层采样头中 (保证采样头不漏气), 按顺序放一张 Na_2CO_3 浸渍膜、一张 H_3PO_4 浸渍膜 (用作浸渍膜的 Whatman 纸膜需要反复洗涤, 以降低 Cl^- , NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的本底值), 用于吸收挥发产生的 HNO_3 , HCl 和 NH_3 . 然后将采样头置于气相色谱仪的恒温箱中, 采样头入口端用聚四氟乙烯管与气相色谱仪的载气气路出口相连接, 利用色谱仪的控温装置来调节恒温箱内的温度 (热解温度).

热解过程的温度和热解时间由条件实验来确定. 据 Sturges and Harrison^[2]的研究结果, 当温度高于 100℃ 时, 氯化物 (包括氯化铵和其它的氯化物) 的挥发受温度的影响较大, 不但氯化铵随温度升高而迅速挥发, 氯化钠也会有明显的挥发; 硝酸盐 (包括硝酸铵和其他硝酸盐) 受温度影响不大, 但是受时间影响大. 当温度低于 60℃ 时, 硝酸铵和氯化铵的挥发较慢, 很难挥发彻底. 所以硝酸铵和氯化铵的最佳挥发温度在 70℃ 左右. 本文在条件实验中的温度控制在 70℃.

取 50μl 硫酸铵、硝酸铵和氯化铵的混合溶液 (含硫酸铵 164μg、硝酸铵 161μg 和氯化铵 107μg) 滴于 Teflon 膜上 (Teflon 膜事先用 200μl 异丙醇润湿), 将 Teflon 膜置于不锈

钢多层采样头中，在 Teflon 膜后按顺序放两张 Na_2CO_3 浸渍膜、两张 H_3PO_4 浸渍膜。然后将采样头置于气相色谱仪的恒温箱中（保持恒温箱温度为 70°C ），将 N_2 以 $2\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流量通过采样头。采集 4 个不同挥发时间（0h, 1h, 2h, 3h）的样品。挥发后的 Teflon 膜用 1ml 异丙醇浸润后，用 50ml 1: 7 的异丙醇水溶液分三次提取，每次各超声 15min。用离子色谱仪（DX-120/AS14, CS12A）测定提取液中的 Cl^- ， NO_3^- ， SO_4^{2-} ， NO_2^- ， Na^+ ， K^+ ， Ca^{2+} ， Mg^{2+} ；用靛酚蓝法^[4]测定 NH_4^+ 。

2 热解分离效率

热解条件实验结果如图 1 所示。从图中可以看出，这几种物质的回收率都很高。未进行热解分离的 Teflon 膜上的物质的回收率约为 100%，其误差来源于溶解提取过程或者分析过程等。用于热解分离的 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的回收率也很高，略高于或者低于理论值，其误差除来源于分析过程外，还有可能来源于系统的吸附或者解吸等原因。在 70°C 时，硝酸铵和氯化铵经过 3h 就已基本挥发完全，硫酸铵未有明显的损失。

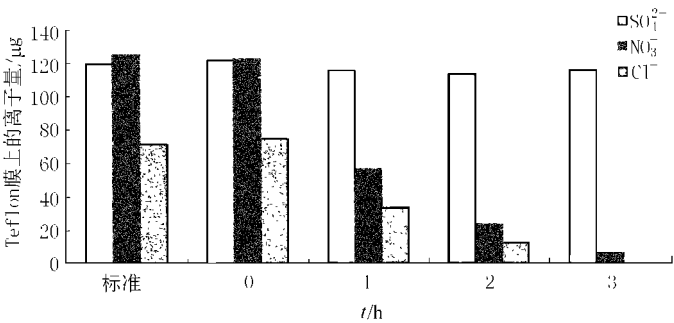


图 1 硝酸铵和氯化铵的条件实验

图中标准值一组代表滴到 Teflon 膜上的各成分的理论计算值，
0h 一组代表未经挥发而由 Teflon 膜上回收的各组份的值，
1h, 2h, 3h 三组中每一栏的空白代表该物质的已挥发部分，
阴影代表 Teflon 膜上剩余的未挥发的部分

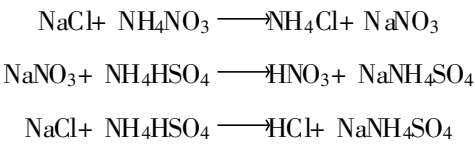
Fig. 1 Condition experiments for thermal dissociation of NH_4NO_3 and NH_4Cl .

将条件实验中热解后碳酸钠浸渍膜上所吸收的 NO_3^- 和 Cl^- 的量 (μmol) 与磷酸浸渍膜上所吸收的 NH_4^+ 的量 (μmol) 列于表 1。由表 1 可以看出，浸渍膜上采集到的硝酸根离子和氯离子的总量与磷酸浸渍膜上吸收到的铵根离子的量基本平衡，说明这三种离子来源于硝酸铵和氯化铵的挥发。

表 1 挥发后浸渍膜上的 $\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-$ 与 NH_4^+ 的比较

实验	1	2	3	4	5	6	7
$\text{Cl}^- + \text{NO}_3^- / \mu\text{mol}$	3.71	3.78	3.94	3.82	3.64	3.89	2.74
$\text{NH}_4^+ / \mu\text{mol}$	4.13	4.18	4.07	4.08	4.01	4.26	4.11

热解分离过程中也会引入一些误差，主要是因为一些杂质反应的发生：



NaCl 主要来源于海盐气溶胶，在大陆性气溶胶中含量较少。NaCl 主要分布在粗粒径的颗粒物中，而铵盐主要分布于细粒径的颗粒物中^[5]，所以，可以通过分级采样的方式来降低它们接触的机会，减少上述干扰反应的发生。

另外，大气颗粒物中一些复盐如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ 在 70℃ 时与硝酸铵的挥发特性相类似^[2]，在上述条件下，这些复盐中的 NH_4NO_3 同样会挥发。

3 浸渍膜的采集效率

在热解条件实验中，用两层相同的浸渍膜来吸收由定量的铵盐挥发产生的气体，并由下式计算浸渍膜的采集效率，结果见表 2。由表 2 可以看出，碳酸钠浸渍膜的采集效率在 96.6% 以上，磷酸浸渍膜的效率在 98.2% 以上。

浸渍膜的效率(%)=
$$\frac{\text{第一张浸渍膜上的采集量}}{\text{第一张浸渍膜上的采集量} + \text{第二张浸渍膜上的采集量}}$$

表 2 浸渍膜的采集效率
Table 2 The efficiency of impregnated filters

	Na ₂ CO ₃ 浸渍膜						H ₃ PO ₄ 浸渍膜		
	Cl ⁻	Cl ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₄ ⁺
第一层膜/μg	67.3	71.1	69.8	110.4	108.5	112.7	73.2	74.3	71.2
第二层膜/μg	1.3	0.8	5.4	0	0	0	1.1	0.9	2.1
膜的效率/%	98.1	98.9	92.8	100	100	100	98.6	98.8	97.1
平均值/%		96.6			100			98.2	

4 实际应用

在中国科学院生态环境研究中心楼顶（距地面 15m）采集大气颗粒物样品，利用上述热解方法测定样品中的硫酸铵、硝酸铵和氯化铵以及相应的其它金属盐浓度，结果见表 3。从表 3 可以看出，大气颗粒物中硫酸铵的浓度平均为 $11.28\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，约占大气颗粒物中硫酸盐总量的 58.4%；硫酸铵的浓度有明显的季节变化趋势，冬季最高，夏秋两季最低。金属硫酸盐的平均浓度为 $8.02\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。大气中还含有一定量的硝酸铵、氯化铵及其它金属的硝酸盐和氯化物，它们的浓度分别为 $3.71\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $4.12\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $1.34\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ， $0.75\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

综上所述，热解法对于分离表征大气颗粒物中的铵盐是简单和实用的。

表 3 大气颗粒物中硫酸铵、硝酸铵、氯化铵、金属硫酸盐、金属硝酸盐和氯化物的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 3 Concentrations of ammonium sulfate, ammonium nitrate, ammonium chloride, other sulfates, other nitrates and other chlorides in atmospheric aerosols ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)											
采样日期(2002年)		3月	4月	7月上旬	7月下旬	8月	9月	10月	12月	2003年 1月	平均值
SO_4^{2-}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	11.34	18.07	3.92	4.95	5.84	3.44	3.56	23.42	26.68	11.28
	MSO_4	6.54	7.98	7.33	12.47	1.85	11.35	7.97	14.32	13.14	8.02
NO_3^-	NH_4NO_3	2.72	2.51	1.46	1.50	1.71	1.48	0.89	11.90	9.23	3.71
	MNO_3	2.77	1.60	4.42	3.73	1.62	1.60	0.78	9.22	11.32	4.12
Cl^-	NH_4Cl	3.13	0.56	0.22	0.27	0.57	0.29	0.15	5.39	1.51	1.34
	MCl	0.59	0.49	1.33	0.68	0.31	0.44	0.78	1.1	1.04	0.75

参 考 文 献

[1]

Yao X, Chan C K, Fang M et al., The Water Soluble Ionic Composition of PM_{2.5} in Shanghai and Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2002, **36** 4223—4234

[2]

Sturges W T, Harrison R M, Thermal Speciation of Atmospheric Nitrate and Chloride: a Critical Evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 1998, **22** 1305—1311

[3]

Possanzini M, Masia P, Palo V D, Speciation of Ammonium Containing Species in Atmospheric Aerosols. *Atmospheric Environment*, 1992, **26A** 1995—2000

[4]

Weatherburn M W, Phenylhypochlorite Reaction for Determination of Ammonia. *Analyt. Chem.*, 1967, **39** 971—974

[5]

He K, Yang F, Ma Y et al., The Characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment*. 2001, **35** 4959—4970

THERMAL DISSOCIATION METHOD FOR SEPARATION OF AMMONIUM SALTS IN ATMOSPHERIC PARTICULATES

LUN Xiaoxiu ZHANG Xiaoshan MOU Yujing

(Research Center for Eco Environmental Sciences, Chinese Academy of Science, Beijing, 100085)

ABSTRACT

A method for the separate determination of inorganic ammonium salts and other salts in atmospheric aerosols has been developed. It was conducted in a multilayer stainless steel filter in a GC oven with temperature at 70 °C. In three hour, NH_4NO_3 and NH_4Cl can be evaporated completely from the teflon filter, and ammonium sulfate and other salts were still kept on the filter. Field measurements for the separate determination of inorganic ammonium salts and other salts in atmosphere aerosols in Beijing were performed using this method. Results showed this method could be used for the separate determination of inorganic ammonium salts and the other salts in atmospheric aerosols.

Keywords: atmospheric particulates, ammonium, thermal dissociation.