

气溶胶水溶性无机物及有机物的离子色谱测定*

余学春¹ 贺克斌^{1*} 马永亮¹
段凤魁¹ 杨复沫¹ 郑爱华² 赵承易²

(1 清华大学环境科学与工程系, 北京, 100084; 2 北京师范大学分析测试中心, 北京, 100875)

摘 要 利用离子色谱技术同时测定大气气溶胶中的水溶性有机物 (WSOC) 与各种无机成分, 检测出 12 种无机离子 (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 及 7 种 WSOC (甲酸、乙酸、甲磺酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸)。该方法对无机离子的线性范围为 $0.01-1000 \mu g \cdot m^{-3}$, 有机物的线性范围为 $0.005-10 \mu g \cdot m^{-3}$, 相关系数除 NH_4^+ 以外均高于 99.9%, 最低检测限为 $0.0001-0.0005 \mu g \cdot m^{-3}$, 相对标准偏差为 0.43—1.32%。利用该技术, 对北京市 2001—2002 年度大气 $PM_{2.5}$ 中水溶性物种的浓度水平进行了测定。结果表明, 北京市 $PM_{2.5}$ 中主要的水溶性组分为 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ , 其浓度水平分别为 11.1, 7.8 和 $6.2 \mu g \cdot m^{-3}$, 各占 $PM_{2.5}$ 质量的 10.6%, 7.4% 及 5.7%, 而 WSOC 的浓度水平为 $0.011-0.118 \mu g \cdot m^{-3}$, 占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 0.01—0.1%, 其中, 乙二酸的浓度最高, 其次为乙酸、丁二酸, 丙二酸等。

关键词 气溶胶, 离子色谱, 水溶性无机物, 水溶性有机物。

目前, 国内外对气溶胶中水溶性无机物的研究较多, 而对水溶性有机物 (WSOC) 的研究则相对较少^[1], 且大多使用气质联用 (GC-MS) 的方法对 WSOC 进行分析 (经过水的提取、蒸发、衍生化、萃取等前处理过程)^[2-6], 该方法前处理过程非常复杂, 时间较长, 衍生化、相转移的效率难于精确控制。

本文利用离子色谱 (IC) 技术对气溶胶中 WSOC 进行分析测定, 该方法前处理过程简单, 分析相对稳定、快捷, 且实现了 WSOC 与其它无机离子成分的同时测定。在此基础上, 对北京市 2001—2002 年 $PM_{2.5}$ 中 WSOC 及各种无机离子的污染水平进行了测定。

1 实验方法

Dionex 600IC 离子色谱系统 (ED50 检出器, GP50 梯度泵, ASRS-ULTRA 抑制器), 配有 PEAKNET 数据采集及处理系统软件。阳离子分析柱 IonPac CS12A ($4 \times 250mm$), 保护柱 IonPac CG12A ($4 \times 50mm$); 阴离子分析柱 IonPac AS11 ($4 \times 250mm$), 保护柱 IonPac AG11 ($4 \times 50mm$), 捕集柱 ATC-3 ($9 \times 24mm$)。

无机离子 (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) 标准试剂 (国家标准物质研究中心, $100-1000 mg \cdot L^{-1}$), 乙二酸、丙二酸 (北京化学试剂公司, 分析纯), 丁二酸、戊二酸 (北京金龙化学试剂公司, 分析纯)、甲酸钠

(上海试剂一厂, 分析纯)、乙酸钠 (北京刘李店化工厂, 分析纯)、甲磺酸钠 (常州新华活性材料研究所, 化学纯)、氢氧化钠标准试剂 (德国 Sigma-Aldrich 公司, $0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 等。有机酸根标准溶液均现用现配, 所有溶液及淋洗液用水均为 Milli-Q 高纯去离子水。

采用聚四氟乙烯膜 (美国 Gelman 公司, 直径 47mm, 孔径 $2\mu\text{m}$) 收集大气颗粒物样品。采样前后对聚四氟乙烯膜进行称重, 2 次称重的结果之差为所收集颗粒物的质量。称重完的样品如不能及时分析, 放置冰箱 -20°C 冷冻保存。

将滤膜剪成条状碎片, 置于 10ml 干净的试管中; 加入 5ml 高纯去离子水使之完全淹没滤膜; 超声提取 30min; 提取液用滤膜 (美国 Gelman 公司, 孔径 $0.45\mu\text{m}$) 过滤。重复上述步骤, 2 次滤液收集后合并一起进行成分分析。

2 水溶性组分的提取效率

随机挑选 5—7 个样品, 各用 5ml 去离子水超声提取 30min, 回收并过滤提取液, 重复实验 5 次, 并对每次提取液中水溶性组分的浓度进行测定。结果发现, 第 4、5 两次提取液中水溶性组分的浓度基本接近空白值; 少数样品第 3 次提取液中水溶性组分的浓度大于空白值; 前 2 次提取液中水溶性组分的浓度较高。图 1 为 Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 等组分前 2 次的提取效率。由图 1 可见, 除 Ca^{2+} 外, 其余离子前 2 次的提取效率均高于 90% (平均为 95%), 其中第 1 次的提取效率均超过 80% (平均为 85%), 故本实验采取两次提取合并一处分析的方法, 而对 Ca^{2+} 进行单独的处理。

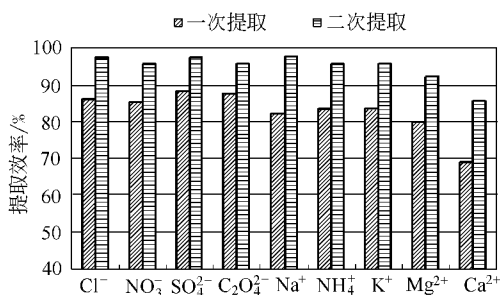


图 1 水溶性离子的提取效率

Fig. 1 Water extraction rate of water soluble ionic species

3 线性范围、精密度及最低检测限

本实验对各种无机离子分析的线性范围为 $0.01\text{—}1000\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 有机物的线性范围为 $0.005\text{—}10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; 除 NH_4^+ 以外其余离子的标准曲线的相关系数均高于 99.9% (见表 1); 最低检测限为 $0.0001\text{—}0.0005\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (信噪比为 2); 对同一个标样及样品进行 5 次重复实验, 计算各水溶性组分分析的精密度 (相对标准偏差) 为 0.43—1.32%。

4 水溶性组分的分析

阳离子分析: 采用等度 MSA 淋洗液 (浓度 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 流量 $1.0\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$), 进样体积 20 μL , 分析时间 10min。依据保留时间进行定性, 峰面积进行定量。

阴离子分析: 初始淋洗液的浓度控制在 $0.0005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 保持 3min, 然后在 2min 内将淋洗液浓度由 $0.0005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 之后再在 6min 内将淋洗液浓度由 $0.005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升至 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其后在 0.1min 内将淋洗液浓度由 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 降至 $0.0005\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 并保持 3min。

表 1 各水溶性物种标准曲线的参数

Table 1 The parameters of the standard curves of the water soluble species

水溶性离子		保留时间/min	拟合点数*	截距	斜率	相关系数/%
阴离子	F ⁻	2.65	4	-0.003	0.221	99.933
	Cl ⁻	6.41	4	-0.003	0.170	99.961
	NO ₃ ⁻	8.03	4	-0.007	0.096	99.962
	SO ₄ ²⁻	9.28	4	-0.014	0.123	99.954
	C ₂ O ₄ ²⁻	9.59	4**	0.000	2.769	99.982
阳离子	Na ⁺	3.75	5	0.018	0.279	99.975
	NH ₄ ⁺	4.21	5	0.000	0.318	99.387
	K ⁺	5.33	5	0.007	0.189	99.988
	Mg ²⁺	6.84	5	0.007	0.541	99.992
	Ca ²⁺	8.49	5	0.021	0.336	99.990

* 拟合类型为 Loff. ** C₂O₄²⁻ 的拟合类型为 Lin.

在上述分析条件下，阳离子和阴离子的分离情况如图 2 所示。由图 2 可见，除碳酸和丙二酸外，对 12 种无机离子 (F⁻，Cl⁻，NO₂⁻，NO₃⁻，SO₃²⁻，SO₄²⁻，PO₄³⁻，Na⁺，NH₄⁺，K⁺，Mg²⁺，Ca²⁺) 及 7 种 WSOC (甲酸、乙酸、甲磺酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸) 能进行有效的分析。本实验中碳酸主要来源于分析系统，通过事先的系统实验，确定其影响程度，然后扣除该影响值；样品中也可能含有微量的碳酸盐，其对丙二酸浓度的影响有待进一步研究。甲磺酸 (MSA) 主要来源于海洋藻类排放的二甲基硫 (DMS) 在大气中的氧化产物，因此，可以作为城市气溶胶受海洋影响的标识物。

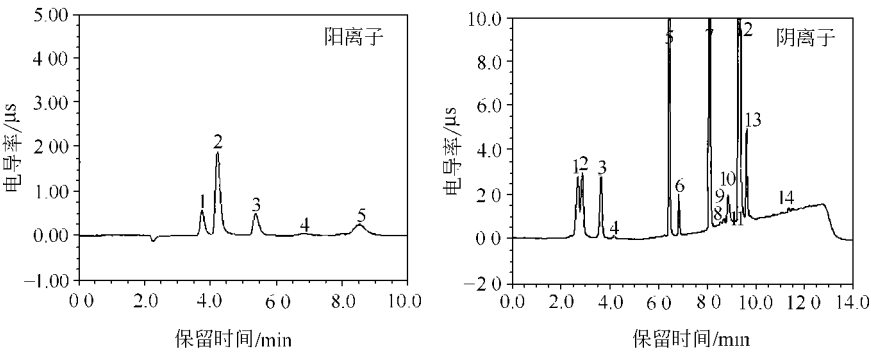


图 2 气溶胶样品中阴、阳离子谱图

阳离子: 1. Na⁺, 2. NH₄⁺, 3. K⁺, 4. Mg²⁺; 5. Ca²⁺; 阴离子: 1. F⁻, 2. 乙酸, 3. 甲酸, 4. 甲磺酸, 5. Cl⁻, 6. NO₂⁻, 7. NO₃⁻; 8. 戊二酸, 9. 丁二酸, 10. 丙二酸, CO₃²⁻, 11. SO₃²⁻, 12. SO₄²⁻, 13. 乙二酸, 14. PO₄³⁻

Fig. 2 IC separation of the ionic species of aerosols

5 北京市 PM_{2.5} 中水溶性组分的浓度水平

对北京市 2001—2002 年度 PM_{2.5} 中水溶性组分平均浓度水平进行了测定，结果见表 2。由表 2 可见，PM_{2.5} 中 8 种含量较丰的无机离子 SO₄²⁻，NO₃⁻，Cl⁻，NH₄⁺，Na⁺，K⁺，Mg²⁺，Ca²⁺ 的平均浓度水平分别为 11.1，7.8，1.9，6.2，1.0，2.1，0.3 和 1.8 μg·m⁻³，各占 PM_{2.5} 质量的 10.6%，7.4%，1.8%，5.7%，0.9%，1.9%，0.3% 和 1.6%，这一

结果同香港科技大学的分析结果非常接近^[7]；7 种水溶性有机物的平均浓度水平为 0.01—0.118 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ，占 PM_{2.5}质量的 0.01—0.1%，其总和占 PM_{2.5}质量的 0.5%；

表 3 为 IC 与 GC/MS 测定结果的比较，由此可见，因研究方法、时间及地域上的差异不尽相同，但研究结果在数量级上是一致的，且均得出乙二酸含量最丰的结论。

表 2 PM_{2.5}中各水溶性物种的浓度水平及其在 PM_{2.5}中所占的比重
Table 2 The concentrations and fractions of the water soluble species of PM_{2.5}

无机阴离子	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.081	1.9	0.081	7.8	0.015	11.1	0.096
比重/%	0.08	1.8	0.08	7.4	0.01	10.6	0.09
无机阳离子	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺		
浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	1.0	6.2	2.1	0.3	1.8		
比重/%	0.9	5.7	1.9	0.3	1.6		
有机物	甲酸	乙酸	甲磺酸	乙二酸	丙二酸	丁二酸	戊二酸
浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	0.053	0.116	0.011	0.118	0.107	0.109	0.017
比重/%	0.048	0.106	0.010	0.107	0.097	0.099	0.015

表 3 研究结果同其它同类研究结果的比较 ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)
Table 3 The results of this study in comparison with those of the others ($\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$)

地 区	乙二酸	丙二酸	丁二酸	参考文献
维也纳	340	244	117	Limbeck et al(1999) ^[2]
纽约	58—360	43—107	55—167	Khawaja(1995) ^[3]
东京	1352	322	279	Sempere et al(1994) ^[4]
洛杉矶	未检测	33	66	Rogge et al(1993) ^[5]
北京(1999—2000 年)	444(3—2839)	40(1—359)	302(6—2535)	许士玉等 ^[6]
北京(2001—2002 年)	118(20—598)	107(7—452)	109(15—478)	本研究

6 结论

利用离子色谱技术成功地实现了城市大气气溶胶中 7 种 WSOC (甲酸、乙酸、甲磺酸、乙二酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸) 及 12 种无机离子 (F⁺, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₃²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺) 的同时测定, 无机离子的线性范围为 0.01—1000 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 有机物的线性范围为 0.005—10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 最低检测限为 0.0001—0.0005 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 精密度为 0.43—1.32%。

北京市 2001—2002 年 PM_{2.5}中 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ 的平均浓度水平分别为 11.1, 7.8, 1.9, 6.2, 1.0, 2.1, 0.3 和 1.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 各占 PM_{2.5}质量的 10.6%, 7.4%, 1.8%, 5.7%, 0.9%, 1.9%, 0.3% 和 1.6%; 7 种 WSOC 的平均浓度水平为 0.01—0.118 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 占 PM_{2.5}质量浓度的 0.01—0.1%, 其总和占 PM_{2.5}质量的 0.5%, 其中, 乙二酸的含量最高, 其次为乙酸、丁二酸、丙二酸等。

参 考 文 献

- [1] Rivero Carpio C A, Corrigan C E, Novakov T et al., Derivation of Contributions of Sulfate and Carbonaceous Aerosols to Cloud Condensation Nuclei from Mass Size Distributions. *Journal of Geophysical Research*, 1996, **101**: 19483—19493
- [2] Limbeck A, Puxbaum P, Organic Acids in Continental Background Aerosols. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**: 1847—1852
- [3] Khwaja H A, Atmospheric Concentrations of Carboxylic Acids and Related Compounds at a Semi urban Site. *Atmospheric Environment*, 1995, **29**: 127—139
- [4] Sempere R, Kawamura K, Comparative Distributions of Carboxylic Acids and Related Polar Compounds in Snow, Rain and Aerosols from Urban Atmosphere. *Atmospheric Environment*, 1994, **28**: 449—459
- [5] Rogge W F, Mazurek M A, Cass G R, Quantification of Urban Organic Aerosols at a Molecular Level: Identification, Abundance and Seasonal Variation. *Atmospheric Environment*, 1993, **27**: 1309—1330
- [6] 许士玉, 胡敏, 曾立民. 气溶胶水溶性有机物 (WSOC) 中二元羧酸的测定. *环境化学*, 2002, **21** (1): 83—86
- [7] He K, Yang F, Ma Y et al., The Characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4959—4970

DETERMINATION OF WATER-SOLUBLE INORGANIC AND ORGANIC SPECIES OF AEROSOLS

YU Xue-chun¹ HE Ke-bin¹ MA Yong-liang¹ DUAN Feng-kui¹ YANG Fu-mo¹
ZHENG Ai-hua² ZHAO Cheng-yi²

(1 Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084;

2 Analytical & Testing Center, Beijing Normal University, Beijing, 100875)

ABSTRACT

This paper conducted a study of determination of the water-soluble inorganic and organic species of aerosols in simultaneity by use of ion chromatography technology. Based on this, twelve inorganic ions (F^- , Cl^- , NO_2^- , NO_3^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) and seven WSOC (formate, acetate, methylsulfonate, oxalate, malonate, succinate, glutarate) of aerosols in city were quantitatively determined. The linear concentrations ranged from $0.01\mu g \cdot m^{-3}$ to $1000\mu g \cdot m^{-3}$ for inorganic species and from $0.005\mu g \cdot m^{-3}$ to $10\mu g \cdot m^{-3}$ for organic species ($r = 0.999 - 0.9999$); The RSD were 0.43—1.32% and the detection limits were from $0.0001\mu g \cdot m^{-3}$ to $0.0005\mu g \cdot m^{-3}$. The results showed that SO_4^{2-} , NO_3^- and NH_4^+ were the dominant ionic species of PM_{2.5} in Beijing, which were $11.1\mu g \cdot m^{-3}$, $7.8\mu g \cdot m^{-3}$ and $6.2\mu g \cdot m^{-3}$ for the yearly-averaged concentrations and accounted for 10.6%, 7.4% and 5.7% of the total mass of PM_{2.5}, respectively. WSOC of PM_{2.5} in Beijing exhibited an annual concentration range of $0.011 - 0.118\mu g \cdot m^{-3}$ and possessed 0.01—0.1% of PM_{2.5} mass, among which oxalate was the most abundant species, followed by acetate, succinate and malonate.

Keywords: aerosol, ion chromatography, water-soluble inorganic, organic species.