

大气颗粒物酸性研究*

谢 鹏 霍铭群 孙 倩 刘兆荣** 白郁华 李金龙

(北京大学环境科学与工程学院, 北京, 100871)

摘 要 采集了北京市 2007 年 1 月总悬浮颗粒物 (TSP)、PM₁₀和 PM_{2.5}样品, 将 TSP 样品溶解在 pH = 5.60 稀硫酸溶液中, 用反滴法测定了颗粒物在酸性条件下的酸度和潜在酸性, 评价了实际大气环境下颗粒物对降水酸化的影响.

关键词 颗粒物, 酸度, 酸化缓冲能力, 潜在酸性.

颗粒物对降水酸化的贡献不仅仅是颗粒物上 H⁺ 浓度的贡献, 随颗粒物溶解进入降水的碳酸盐等弱酸根离子也会对降水的酸化产生影响. 国内研究者^[1-4]利用酸碱滴定的方法测定了中国不同地区颗粒物弱酸盐的缓冲能力.

颗粒物对降水酸化的影响包括酸度 (H⁺ 浓度) 和酸化缓冲能力两部分. 目前研究中测定颗粒物酸度和酸化缓冲能力是利用去离子水溶液溶解颗粒物, 不能完全表征实际大气环境下颗粒物对降水酸化的影响. 已有研究^[5-8]指出颗粒物在不同 pH 值浸取液中溶解出来的离子组分浓度不一样, 测得的颗粒物酸度和酸化缓冲能力也不一致.

本研究采集并测定北京市 TSP、PM₁₀和 PM_{2.5}样品的酸度和缓冲能力, 并针对目前研究中颗粒物酸性测定方法存在的问题, 在前人研究的基础上提出了新的测定颗粒物对降水酸化影响的方法, 从而测得更接近实际大气环境条件下颗粒物对降水酸化的影响.

1 实验部分

1.1 样品采集和分析

本次观测从 2007 年 1 月 16 日到 2 月 1 日, 观测点位于北京大学理科 2 号楼楼顶. 使用两台武汉天虹四通道大气颗粒物智能采样器 (型号 TH-16A, 流量 16.7 L·min⁻¹) 采集 PM_{2.5}和 PM₁₀. 采样周期为 24h, 采样膜使用美国 Whatman 公司生产的带环 teflon 膜. 使用 KB-120 大流量采样器采集 TSP, 流量设置为 120 L·min⁻¹, 采样周期 24h, 采样膜使用聚氯乙烯膜.

将采样膜在恒温、恒湿 (20 ± 1℃, 45.0 ± 5%) 下平衡称重后测定颗粒物酸性, 并使用离子色谱仪 (DIONEX, ICS-1500) 测定颗粒物中主要水溶性离子.

1.2 颗粒物酸性和酸化缓冲能力测定

将颗粒物样品膜溶解在一定体积的去离子水溶液中, 超声 40min, 用 0.45 μm 微孔滤膜过滤, 使用 pH 计 (梅特勒托利多, SevenEasy (S20)) 测定溶解颗粒物后溶液的 pH 值, 通过对比空白样, 计算颗粒物酸度 (H⁺ 浓度). 对于浸取液 pH 值高于 5.60 的样品, 取 10 mL 浸取液, 用微量注射器加入 0.005 mol·L⁻¹ 的盐酸, 使溶液的 pH 值等于 5.60. 反之, 则向浸取液中加入 0.005 mol·L⁻¹ 的 NaOH, 记录外加强酸 (碱) 的量计算颗粒物缓冲能力. 颗粒物酸度的计算方法:

$$[H^+] = k_1 \times V_L \times (10^{-pH_i - 14}) \quad m_G \quad (1)$$

$$C = 10^{-pH_0} - 10^{-pH_i} + 10^{pH_i - 14} \quad (2)$$

$$[H^+] = k_1 \times V_L \times (10^{-pH_i} - 10^{-pH_0}) \quad m_G \quad (3)$$

式中, k_1 为单位换算系数 (10⁶ μeq·eq⁻¹); pH_0 为空白样品 pH; pH_i 为测定样品的 pH; V_L 为滤膜溶解

2008 年 9 月 3 日收稿.

* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (NO. 2005CB422204); 国家高技术研究发展计划 (863) 项目 (NO. 2006AA06A309).

** 通讯作者, E-mail: zrlu@pku.edu.cn

用去离子水的体积 (l) ; m_G 为颗粒物质量 (g) ; C 为式 (2) 所定义的数值 ($\text{eq} \cdot \text{l}^{-1}$) . 对于酸度低于空白的样品, 可以利用等式 (1) 计算酸度, 对于酸度高于空白的样品可以利用等式 (3) 计算酸度.

缓冲能力的计算方法与酸度计算方法类似, 可以用外加强酸 (碱) 的量扣除空白来计算颗粒物的缓冲能力. 并且规定外加强酸, 颗粒物酸化缓冲能力 (ΔC_b) 为正值; 外加强碱, 颗粒物酸化缓冲能力为负值.

2 结果与讨论

2.1 北京市冬季颗粒物酸度和酸化缓冲能力

测定北京 1 月份 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 以及 TSP 样品酸度 (H^+) 和酸化缓冲能力 (ΔC_b) , 结果如表 1 所示.

表 1 北京冬季颗粒物酸度和酸化缓冲能力

Table 1 The acidity and acilic buffering capacity of particulate matters in Beijing in winter			
	TSP	PM_{10}	$\text{PM}_{2.5}$
有效样本数 (n)	12	11	11
H^+ ($\mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$)	0.08	1.1	13.5
ΔC_b ($\mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$)	888.1	376.8	-8.8

由表 1 可以看出, 北京冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 具有较高的酸度并且酸化缓冲能力为负值, 不具备酸化缓冲能力, 非常有利于降水的酸化. PM_{10} 和 TSP 具有较低的酸度和较强的酸化缓冲能力, 能够有效抑制降水的酸化. 北京冬季粗粒子多来自于地壳源如沙尘和土壤等, 粒子中碱性物质含量较高. 细粒子主要来源于燃料燃烧过程, 其中含有 SO_2 和 NO_x 转化形成的硫酸盐和硝酸盐, 具有较强的酸性. 粗粒子对降水酸性的中和作用是北京市冬季降水酸化污染较轻的主要原因.

2.2 TSP 酸性的测定

针对文献中颗粒物酸度和酸化缓冲能力测定方法存在的问题, 本研究在前人研究的基础上提出了一个新的方法, 研究颗粒物对降水酸化的影响. 将颗粒物溶解在 $\text{pH} = 5.60$ 的稀硫酸溶液中 (国内酸雨多属硫酸型酸雨) , 超声溶解, 溶液的 pH 值会上升. 通过 pH 值的变化可以测定颗粒物在酸性条件下的酸度. 取部分浸取液, 用微量注射器加入 $0.005\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的稀盐酸使溶液 pH 值回到初始 pH 值 5.60. 对于酸度较大的颗粒物, 可以通过滴加 $0.005\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 的 NaOH 使溶液的 pH 值回到 5.60.

改进方法的特点是溶液的滴定初始 pH 值和滴定终点 pH 值一样, 即溶液中游离 H^+ 浓度滴定初始状态和最终状态完全一致, 滴定过程中消耗酸 (碱) 的量可以用来表征颗粒物对降水酸化的影响 (不同于酸度和酸化缓冲能力) , 定义为颗粒物的潜在酸性 λ . 颗粒物潜在酸性 λ 的计算方法与颗粒物缓冲能力的计算方法相似, 规定外加强酸时颗粒物潜在酸性为正值, 外加强碱时颗粒物潜在酸性为负值.

为进一步揭示颗粒物对降水酸化的影响, 分别用去离子水 ($\text{pH} = 6.20$ 左右) 和 H_2SO_4 溶液 ($\text{pH} = 5.60$) 溶解 TSP 样品, 测定并比较北京冬季 TSP 样品在水溶条件下的酸度 (H^+) , 缓冲能力 (ΔC_b) 以及在酸溶条件下的酸度和潜在酸性 (λ) . 为评价酸溶方法对 TSP 酸性测定结果的影响, 将整张 TSP 采样膜剪成质量不等的小份, 增加酸溶样本的数目 (有效样本数 $n = 51$) .

两种方法测得颗粒物溶解性质存在差异, 如图 2 所示, 用酸溶液去溶解 TSP 样品, 主要可溶性离子 (SO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_3^- , Ca^{2+}) 浓度均要高于用去离子水溶解样品测到的浓度.

用 $\text{pH} = 5.60$ 的酸溶液溶解颗粒物样品, 测得酸度 ($0.0655\mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$) 低于用去离子水溶解颗粒物测得的酸度 ($0.0818\mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$) . 酸性条件下测得 TSP 中主要酸性组分和碱性组分的当量浓度比 (($\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$) / ($\text{NH}_4^+ + \text{Ca}^{2+}$)) 为 0.48. 水溶条件下酸性组分和碱性组分当量浓度比为 0.50. 酸性条件下更有利于粒子碱性成分的溶解, 在酸性条件下测定的粗粒子的酸度较低. TSP 样品的潜在酸性 ($618.7\mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$) 与样品的酸化缓冲能力 ($888.1\mu\text{eq} \cdot \text{g}^{-1}$) 比较接近, 略低于样品的酸化缓冲能力. 颗粒物酸度由颗粒物中 H^+ 浓度决定; 酸化缓冲能力由颗粒物中弱酸根离子浓度决定; 潜在酸性体现颗粒物总的酸性强弱, 受颗粒物中酸碱性组分共同影响. TSP 在水溶和酸溶条件下测得的酸度都显著低于潜在酸性和酸化缓冲能力, TSP 对降水酸化的影响主要是 TSP 中弱酸根离子的缓冲作用.

颗粒物潜在酸性受酸度和酸化缓冲能力的影响，酸度体现颗粒物对降水酸化的促进能力，酸化缓冲能力体现颗粒物对降水酸化的抑制能力，因此潜在酸性要略低于颗粒物缓冲能力。

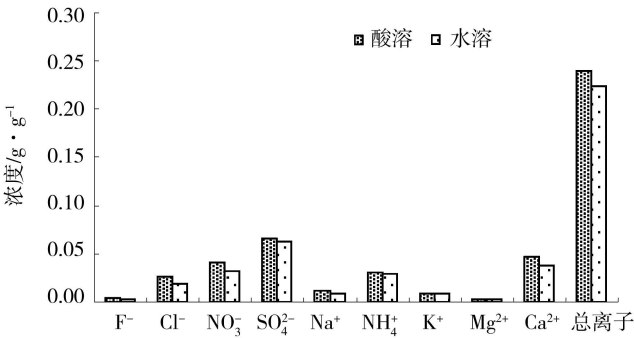


图 1 两种不同溶解方法中 TSP 离子浓度比较
Fig 1 Concentration of water soluble components of TSP using two different methods

2.3 TSP 潜在酸性

从图 2 可以看出，TSP 样品质量与潜在酸性 (λ) 值具有较好的线性关系 ($R^2 = 0.9112$)，同时浸取液 (溶解 TSP 样品溶液) 中离子浓度与 λ 值线性关系 ($R^2 = 0.9173$) 也较好，采用 λ 值表征 TSP 的对降水酸化的影响比较合理。

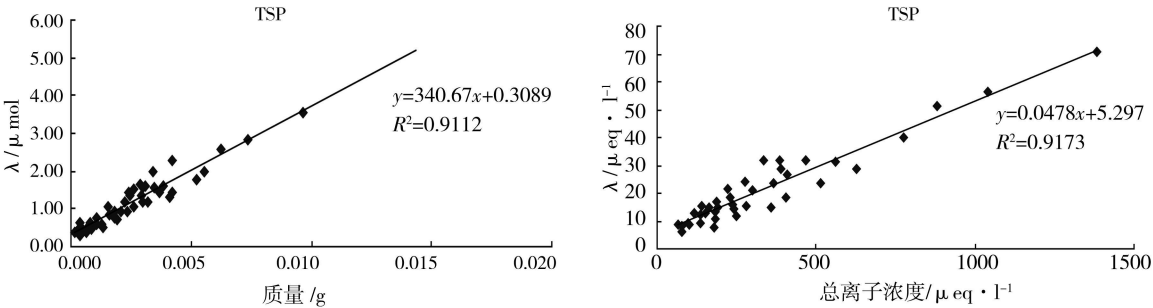


图 2 北京市冬季 TSP 潜在酸性测定结果
Fig 2 Potential acidity of TSP in Beijing in winter

颗粒物潜在酸性与从颗粒物上溶解下来水溶性离子组分浓度有关，利用灰色关联分析方法分析 λ 值与颗粒物上离子组成的关系。灰色关联分析是定量比较系统之间或系统中各因素之间，在发展过程中随时间而变化的情况，具体计算过程参照文献梅自良等^[9]。 λ 值与颗粒物上离子关联序是 (总, NH_4^+) > (总, NO_3^-) > (总, Ca^{2+}) > (总, Na^+) > (总, K^+) > (总, Mg^{2+}) > (总, Cl^-)。从分析结果可以看出颗粒物上主要酸(碱)性成分 NH_4^+ 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 是影响颗粒物 λ 值最主要离子组分，利用 H_2SO_4 溶液去溶解颗粒物，因此关联度分析时没有考虑 SO_4^{2-} 。由于 λ 值是用来表征颗粒物对降水酸化的影响，实际上 SO_4^{2-} 对 λ 值也会有较大影响。

3 结论

北京市冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 酸性较强，对降水酸性能够起到促进作用。 PM_{10} 和 TSP 具有较低的酸度和较强的酸化缓冲能力，因此能够有效抑制降水的酸化。

TSP 样品溶解在 $\text{pH} = 5.60$ 的稀硫酸溶液中能够溶解更多离子组分，测得酸度低于溶解在去离子水溶液中的测得酸度，TSP 潜在酸性小于酸化缓冲能力。TSP 中主要酸碱性离子 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 Ca^{2+}

是影响颗粒物潜在酸性的最主要组分.

颗粒物溶解在 $\text{pH} = 5.60$ 稀酸溶液中测定的酸度和潜在酸性 (λ)比溶解在去离子水溶液中测定的酸度和酸化缓冲能力更能表征颗粒物在实际大气环境下对降水酸化的影响.

参 考 文 献

[1] 王玮, 王文兴, 陈宗良等, 日本关东冬季飘尘酸度及其对酸雨形成的影响 [J] . 中国环境科学, 1996, **19** (6) : 438—442

[2] 曾凡刚, 王玮, 杨忠芳等, 大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力研究 [J] . 中国环境监测, 2001, **17** (4) : 13—17

[3] 王玮, 汤大钢, 张孟衡, 气溶胶酸度和酸化缓冲能力的分析 [J] . 中国环境监测, 1993, **3** (9) : 7—8

[4] Wang W, Liu H, Yue X et al, Study on Acidity and Acidic Buffering Capacity of Particulate Matter over Chinese Eastern Coastal Areas in Spring [J] . *Journal of Geophysical Research*, 2006, **111** (D18207), doi 10.1029/2005JD006753

[5] 徐新华, 杨岳平, 大气气溶胶粒子溶出特性的研究 [J] . 浙江大学学报, 2002, **36** (2) : 134—137

[6] 王玮, 王英, 苏红梅等, 北京市沙尘暴天气大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力 [J] . 环境科学, 2001, **22** (5) : 25—28

[7] Liu L J S, Burton R, Wilson W E et al, Comparison of Aerosol Acidity in Urban and Semi-Rural Environment [J] . *Atmospheric Environment*, 1996, **30** (8) : 1227—1237

[8] 孙庆瑞, 王美蓉, 王彤文等, 大气颗粒物对酸雨的作用 [J] . 环境化学, 1991, **10** (1) : 14—25

[9] 梅自良, 刘仲秋, 刘丽等, 成都市区酸雨变化及降水化学组成分析 [J] . 四川环境, 2005, **24** (3) : 52—55

STUDY ON THE ACIDITY OF PARTICULATE MATTERS

XIE Peng HUO Ming-qun SUN Qian LIU Zhao-rong BAI Yu-hua LI Jin-long
(College of Environmental Science and Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

ABSTRACT

TSP, PM_{10} and $\text{PM}_{2.5}$ were collected in Beijing in January, 2007. The acidity and acidification buffering capacity of particles were measured. TSP samples were dissolved in diluted sulfuric acid ($\text{pH} = 5.60$), and the retro-titration method was used to get the acidity and potential acidity of particulate matters. The influence of particles on precipitation acidification in the real air environment was also evaluated.

Keywords particle, acidity, acidification buffering capacity, potential acidity.