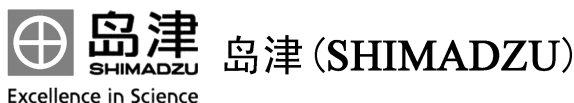


陈曦,郑磊,王国英,等.离子色谱研究亚微米细颗粒物中水溶性离子含量水平和污染评价[J].环境化学,2019,38(3):704-707.

CHEN Xi, ZHENG Lei, WANG Hongwei, et al. Assessment of pollution and contents of water-soluble ions in airborne submicrometer particles using ion chromatography[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(3): 704-707.



离子色谱研究亚微米细颗粒物中水溶性离子含量水平和污染评价*

陈曦¹ 郑磊¹ 王国英¹ 冀峰² 高慧² 朱英^{1**} 徐东群^{1**}

(1. 中国疾病预防控制中心环境与健康相关产品安全所, 北京, 100021; 2. 岛津企业管理(中国)有限公司, 北京, 100020)

摘 要 建立一种采用离子色谱仪同时测定空气亚微米细颗粒物($PM_{1.0}$)中 5 种水溶性离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+)的方法,分析了北京市东部某城区 2017—2018 采暖季 $PM_{1.0}$ 中主要水溶性离子的含量和污染特征。采用石英纤维滤膜采集居住区环境空气样品,经超纯水超声浸提洗脱后, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 选用岛津 IC-SA2 柱,以碳酸钠/碳酸氢钠溶液作为淋洗液进行分离, NH_4^+ 选用岛津 IC-C4 柱,以草酸溶液作为淋洗液进行分离,经电导检测器测定。 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 在 $0.078\text{—}25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 线性范围内线性相关系数 ≥ 0.9990 ,方法精密度在 $0.016\%\text{—}0.76\%$ 之间,对标准参考物质进行分析,测定结果符合参考值。

关键词 离子色谱, 水溶性离子, 亚微米细颗粒物。

Assessment of pollution and contents of water-soluble ions in airborne submicrometer particles using ion chromatography

CHEN Xi¹ ZHENG Lei¹ WANG Guoying¹ JI Feng² GAO Hui²
ZHU Ying^{1**} XU Dongqun^{1**}

(1. National Institute of Environmental Health, Chinese Center for Disease Control and Prevention, Beijing, 100021, China;
2. Shimadzu (China) Corporation, Beijing, 100021, China)

Abstract: A method for simultaneous determination of five water-soluble ions (F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+) in airborne submicrometer particles was established. And the method was used to analyze the contents of the water-soluble ions in airborne submicrometer particles collected in east urban Beijing during 2017—2018 heating season. The airborne submicrometer particle samples in residential areas in the east of urban Beijing were collected using quartz fiber filter membrane. After ultrasonic extraction with ultra-pure water, the contents of F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ were determined simultaneously by ion chromatography. Shimadzu IC-SA2 column was chosen for separation of F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} with sodium carbonate/sodium bicarbonate solution as leaching solutions, and Shimadzu IC-C4 column was for NH_4^+ separation with oxalic acid solution as leaching solution. The conductivity detector was used. The linear correlation coefficients of F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} and NH_4^+ were not less than 0.9990 within the linear range of $0.078\text{—}25\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, and the RSD was in the range of $0.016\%\text{—}0.76\%$.

Keywords: Ion chromatography, water-soluble ions, submicrometer particles.

$PM_{2.5}$ 中空气动力学直径 $\leq 1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物占绝大多数,也被称为亚微米细颗粒物($PM_{1.0}$),多项研究显示,一次排放的 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 等污染气体通过物理和化学过程生成的二次粒子,以及区域输送和叠加对大气细颗粒物贡献显著。硫酸

* 国家自然科学基金(41771435)资助。

Supported by the Projects of National Natural Science Foundation of China(41771435).

* * 通讯联系人: E-mail: zhuying@nieh.chinacdc.cn; xudq@chinacdc.cn

Corresponding author: E-mail: zhuying@nieh.chinacdc.cn; xudq@chinacdc.cn

盐、硝酸盐、铵盐等水溶性无机离子成分主要富集在微细颗粒物(PM_{1.0}),约占其质量浓度 20%—60%^[1-3].应用现代分析技术开展亚微米细颗粒物化学组分是开展其化学生成机制、来源识别及其人群健康危害研究的基础.

目前对于颗粒物中水溶性离子的测定方法主要有自动比色法、浊度法、傅里叶变换红外光谱、选择电极法和离子色谱法等.离子色谱法操作简便、灵敏度高、选择性好、重现性好等诸多优点,能够满足多种离子同时测定的要求.目前常规的离子色谱仪配备单通道检测器,分析阴离子后需要更换色谱柱清洗管路后再分析阳离子,阴阳离子测定转换过程中需对系统进行频繁冲洗,操作复杂繁琐,完成多种阴阳离子测定时所需样品量较大,分析效率受到影响.

本文采用岛津双流路离子色谱仪,搭载常规离子色谱柱,一次进样完成多种水溶性阴阳离子的同时测定,可用于亚微米细颗粒物中多种水溶性离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺)的测定.

1 实验部分(Experiment section)

1.1 主要仪器和试剂

日本岛津的 Prominence HICs 双流路 SP-NP 离子色谱仪,LC-20AD_{sp} 输液泵(A+B),CTO-20AC 柱温箱,SIL-10AP 自动进样器,CDD-10A_{sp} 电导检测器,CBM-20A 系统控制器,HIC-20A Super 离子色谱分析抑制器,DGU-20A_{3R} 在线脱气装置,LC LabSolutions 色谱工作站.德国 Sven Leckel 的 LVS6-RV 中流量采样器,选配分级式 PMX 冲击采样头 PM_{1.0} 的喷嘴组件,搭载 47 mm 石英纤维滤膜(美国 MTL).微量分析天平(瑞士梅特勒 XP26 型),微量移液器(美国 Eppendorf, 1000 μL、100 μL).

无水碳酸钠,碳酸氢钠,二水合草酸,均为优级纯,国药集团化学试剂有限公司,使用前均在 105 ℃ 条件下烘干 2 h,干燥器中冷却后即用于;阴离子(F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻)混合标准贮备溶液,1000 mg·L⁻¹,美国 AccuStandard 公司;铵盐(NH₄⁺)标准贮备溶液,1000 mg·L⁻¹,美国 AccuStandard 公司;实验用水为超纯水,电阻率≥18.2 MΩ·cm.所有试剂及样品进离子色谱仪前均经过 0.45 μm 微孔滤膜过滤.

1.2 仪器工作条件

色谱柱:阴离子色谱柱为 Shim-pack IC-SA2 柱(4.0 mm i.d.×250 mm L),阴离子保护柱 Shim-pack IC-SA3(G)(4.6 mm i.d.×100 mm L);阳离子色谱柱 Shim-pack IC-C4(4.6 mm i.d.×150 mm L).阴离子淋洗液:1.8 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃-1.7 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 混合溶液,阳离子淋洗液:2.5 mmol·L⁻¹ 草酸溶液.洗脱方式均为等度洗脱,淋洗液流速:1.00 mL·min⁻¹;定量环体积:50 μL;柱温:40 ℃;检测器:电导检测器;LabSolutions Ver.5.81 色谱工作站.

1.3 实验步骤

1.3.1 样品预处理

陶瓷剪刀剪碎 1/2 采样滤膜,置于 15 mL 刻度离心管,加入 10.0 mL 超纯水浸没,拧紧离心管盖,通风橱 20 ℃ 室温水浴超声浸提 30 min 后,浸提液 4500 r·min⁻¹ 离心 10 min.上清液 0.45 μm 滤头过滤,滤液合并转移至 5 mL 样品瓶备用.将采样器材(包括空白滤膜、镊子等)带至现场,与同批次采集的滤膜样品返回实验室作为全程序空白并和样品同样处理.

1.3.2 淋洗液配制

分别称取 19.0826 g Na₂CO₃、14.2820 g NaHCO₃、22.5267 g 草酸(105 ℃ 下烘干 2 h,干燥器中冷却至室温)溶解于超纯水中,然后分别移入 1000 mL 容量瓶,定容至标线,摇匀,分别制备浓度为 180 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃、170 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 和 250 mmol·L⁻¹ 的草酸淋洗储备液.贮存于聚乙烯瓶,4 ℃ 冰箱保存.

准确量取 Na₂CO₃ 和 NaHCO₃ 淋洗储备液各 10 mL 置于 1000 mL 容量瓶中,定容至标线,摇匀,得浓度为 1.8 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃-1.7 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 混合淋洗使用液.

准确量取草酸淋洗储备液 10 mL 置于 1000 mL 容量瓶中,用超纯水定容至标线,摇匀,得浓度为 2.5 mmol·L⁻¹ 草酸淋洗使用液.

1.3.3 标准曲线溶液配制

取一定量阴离子混合标准储备溶液于纯水中,制备阴离子标准系列(S₀—S₇),阴离子质量浓度分别为 0、0.078、0.156、0.312、0.625、1.25、5.00、25.0 mg·L⁻¹(S₇ 中 F⁻ 不添加),储存在 5 mL 样品瓶中.

取一定量铵离子标准储备溶液于纯水中,制备阳离子标准系列(S₀—S₇),铵离子质量浓度分别为 0、0.78、1.56、3.12、6.25、12.5、25.0、50.0 mg·L⁻¹,贮存于 5 mL 样品瓶中.

1.3.4 定量方法

将流动相溶液瓶置于超声清洗仪脱气,开机后平衡仪器及色谱柱不少于 30 min,设定阴阳离子分离条件.通过自动进样器依次移取阴离子(或阳离子)标准系列 50 μL,注入离子色谱,得到各不同浓度的阴离子(或阳离子)的色谱图.以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线.

按照下面的公式计算样品中的水溶性阴阳离子组分含量.

$$\rho_r = \frac{k(\rho_1 - \rho_0)V_1}{V_r} \times \frac{S_2}{S_1}$$

(1)

式中, ρ_i 为 $\text{PM}_{1.0}$ 中水溶性阴阳离子的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; k 为样品溶液稀释倍数; ρ_1 为样品溶液中水溶性阴阳离子的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; ρ_0 为全程序空白溶液中水溶性阴阳离子的质量浓度, $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$; V_i 为实际采样体积, L; V_1 为被测样品溶液的体积, mL; S_1 为分析时所截取样品滤膜的面积或质量, cm^2 或 g; S_2 为样品滤膜的面积或总质量, cm^2 或 g.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 线性方程和检出限

从表 1 可见, F^- 在 $0.078\text{--}5.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 在 $0.078\text{--}25.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 线性范围内新型关系良好, 相关系数在 $0.9991\text{--}0.9999$. NH_4^+ 在 $0.078\text{--}25.0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 拟合二次曲线, 相关系数为 0.9999 . 另, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 的保留时间分别为 4.032 min 、 5.223 min 、 7.383 min 、 15.979 min 和 4.372 min .

表 1 线性方程和方法检出限

Table 1 Linear equations and method detection limits

离子	线性方程	线性范围	相关系数	估计方法检出限和定量下限		
				溶液检出限/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	溶液定量下限/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	估计方法检出限*/ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
F^-	$y=58364x-706.6$	$0.078\text{--}5.00$	0.9999	0.03	0.10	0.004
Cl^-	$y=49229x-16654.2$	$0.078\text{--}25.0$	0.9991	0.03	0.10	0.004
NO_3^-	$y=23423x+4049.3$	$0.078\text{--}25.0$	0.9996	0.03	0.10	0.004
SO_4^{2-}	$y=33948x-33383.4$	$0.078\text{--}25.0$	0.9995	0.03	0.10	0.004
NH_4^+	$y=-1266x^2+17856x-11.0$	$0.078\text{--}25.0$	0.9999	0.10	0.30	0.014

* 注: 分析条件: 空气采样体积设定为 144 m^3 , 样品预处理定容体积 10.0 mL .

2.2 精密度、稳定性和准确度实验

配制各待测离子浓度为 $0.156\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合标准溶液, 重复进样 6 次, 比较保留时间和峰面积, 考察方法的稳定性和精密度. 重复 6 次测试, 对 $0.156\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准溶液, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 保留时间的相对标准偏差分别为 0.085% 、 0.099% 、 0.104% 、 0.056% 和 0.057% ; 对 $1.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准溶液, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 保留时间的相对标准偏差分别为 0.057% 、 0.041% 、 0.039% 、 0.016% 和 0.027% , 方法稳定性良好.

重复 6 次测试, 对 $0.156\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准溶液, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度测定结果的相对标准偏差分别为 4.6% 、 1.1% 、 1.4% 、 2.5% 和 2.7% ; 对 $1.25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 混合标准溶液, F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 浓度的相对标准偏差分别为 0.76% 、 0.17% 、 0.19% 、 0.08% 和 0.27% . 相对标准偏差均小于 5% , 方法精密性良好.

2.3 准确度实验

采用标准参考物质测评评价方法的准确度.

分别取水质阴离子标准物质 (GSB04-2821—2011) 和水质氨氮标准参考物质 (GSB 07-3164—2014) 制备两份平行标准参考质控样品, 注入离子色谱仪测定, 测定结果符合标准参考值要求. 方法准确性良好.

2.4 实际样品分析

应用建立的方法分析了北京市东部某城区 2017—2018 采暖季 (2017 年 11 月—2018 年 3 月) $\text{PM}_{1.0}$ 中主要水溶性离子的含量, 结果如表 2 所示. 根据北京市东部某城区 2017—2018 采暖季采集获得的 $\text{PM}_{1.0}$ 主要水溶性离子监测数据, 绘制其污染特征的月均水平变化趋势, 如图 1 所示.

表 2 北京市东部某城区 2017—2018 采暖季 $\text{PM}_{1.0}$ 中主要水溶性离子含量 (单位: $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Table 2 Main water-soluble ion content in $\text{PM}_{1.0}$ during the heating season of 2017—2018 in the eastern part of Beijing

离子	F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-	NH_4^+	N/S
均值	0.14	2.36	5.51	11.7	3.62	1.94
最小值	0.02	0.22	0.74	0.57	0.38	0.36
最大值	0.67	9.05	34.1	95.7	24.7	4.91

$\text{PM}_{1.0}$ 中 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等主要是化石燃料燃烧产生的 SO_2 、 NO_2 、 NO_x 、 NH_3 等经过二次转化而来, 是典型的二次污染物. 本次研究中, NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ (简称 SNA) 质量之和占 $\text{PM}_{1.0}$ 的比例均值为 41.4% , 是北京大气 $\text{PM}_{1.0}$ 中重要组分, 提示观察期间北京市东部某城区大气 $\text{PM}_{1.0}$ 二次污染较严重.

$[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ 比值 (N/S) 可以用来比较固定源 (如燃煤电厂、锅炉) 和移动源 (如机动车尾气) 对大气中氮和硫相

对贡献量大小^[4],N/S 小于 1 时通常被认为以固定源为主,比值大于等于 1 通常表明流动源贡献增加.本次研究观察期间,N/S 的均值为 1.94(0.36—4.91), $[\text{NO}_3^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$,高于近年来我国部分城市研究结果^[3,5-6],这与北京东部城区采暖季气温较低,加上气象稳态因素等不利于气态氮源的释放,容易发生重污染天气事件有关,提示北京城区大气污染呈现固定源(主要为燃煤燃烧排放)和移动源(主要为机动车燃油排放)并存的复合污染类型,机动车燃油排放贡献量显著,因此,N/S 的动态变迁机制及其潜在健康影响更加值得关注.

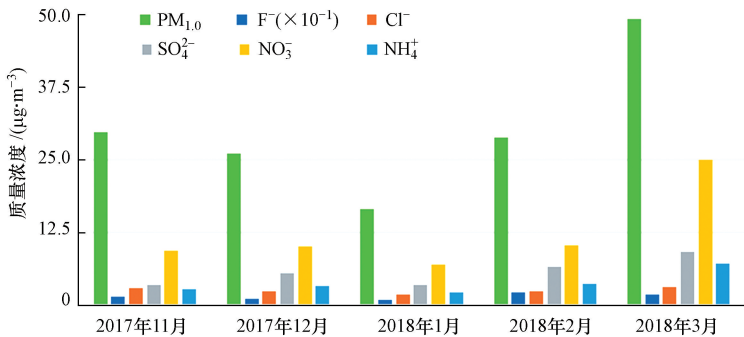


图 1 北京市东部城区 2017—2018 采暖季 PM_{1.0} 中主要水溶性离子污染变化特征

Fig.1 Characteristics of main water-soluble ion pollution in PM_{1.0} during the heating season of 2017—2018 in the eastern part of Beijing

3 结论 (Conclusion)

本文建立了双流路离子色谱-直接电导检测同时分离测定空气 PM_{1.0} 中 5 种水溶性离子 (F⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺) 的方法.方法稳定性、精密度和准确性良好.通过一次性少量进样,可以同时完成多种目标离子的同时准确分离和测定,为开展区域性颗粒物中水溶性无机离子的浓度观测提供了简便、高效、准确的方法,为阐述典型霾污染事件和沙尘天气水溶性无机离子的化学特征及演变过程提供了有效手段.

参考文献 (References)

[1] 龚巍巍,赵亚娟,栾胜基.中国 5 省份农村室内空气 PM_{1.0} 和 CO 污染特征[J].科学通报,2014,59(16):1553-1563.

[2] 王跃思,姚利,刘子锐,等.京津冀大气污染及控制策略思考[J].中国科学院院刊,2013,28(3):353-363.

[3] 吕效谱,成海容,王祖武,等.武汉市秋季灰霾 PM_{1.0} 水溶性离子特征的初步研究[J].地球化学,2014,3(4):208-216.

[4] DADASHAZAR H, MA L, Sorooshian A. Sources of pollution and interrelationships between aerosol and precipitation chemistry at a central California site[J]. Science of the total environment, 2019, 651(2):1776-1787.

[5] DAO X, WANG Z, LV Y B, et al. Chemical characteristics of water-soluble Ions in particulate matter in Three Metropolitan Areas in the North China Plain[J].PloS One, 2014, 9(12): e113831.

[6] CHENG N L, ZHANG D W, LI Y T, et al. Spatio-temporal variations of PM_{2.5} concentrations and the evaluation of emission reduction measures during two red air pollution alerts in Beijing[J]. Scientific Reports, 2017, 7: 8220.