

傅立叶转换红外光谱对大气气溶胶水溶性离子 化学成分的分析方法

当前, 随着全球工业化进程的不断加快, 大气环境的污染日益严重, 现已成为人类极为关注的一个课题. 大量研究表明, 气溶胶中的主要离子成分是 SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ , 他们在 $\text{PM}_{2.5}$ 的气溶胶粒子中占 40% 以上, 在可溶性离子中占 90% 以上, 是影响大气降水的主要原因, 并且 SO_4^{2-} , NO_3^- 以及 NH_4^+ 对人类的健康有很强的负作用, 因此, 这 3 种离子快速可靠的检测已成为大气科学研究的重点. 本文主要介绍用 FTIR 光谱仪测量大气气溶胶中的 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 成分和粒径的关系.

1 实验方法

1.1 气溶胶的收集及测量

使用日本 KOFLOC 公司生产的 ACM-10 粒子采样器, 该仪器可以收集到直径小于 $10\mu\text{m}$ 的气溶胶粒子. 采样流量为恒定的 $32\text{L}\cdot\text{m}^{-1}$, 滤膜采用 Polyflon 膜. 收集效率大于 99%. 滤膜在净化室用不锈钢镊子装入采样头, 采集气溶胶样品 20d.

采样结束后, 将采样头装入干净的塑料袋中, 在工作台上将膜用不锈钢镊子从采样头中取出, 放入装有 10ml 去离子水的样品瓶中, 超声萃取 90min, 将所得液体转移至 ZnSe 晶片上, 放入烘箱, 40°C 烘 6h, 取出 ZnSe 晶片, 进行测量.

1.2 红外光谱仪

光谱仪采用 Bunk 公司生产的傅立叶变换红外 (FTIR) 光谱仪, 采用使用广泛的高灵敏度快速响应的 MCT (mercury cadmium telluride) 探测器, 红外光源为碳硅棒, 分辨率 1cm^{-1} , 扫描次数是 64 次, 探测波段 $400\text{--}5000\text{cm}^{-1}$. 分析成分的基片是硒化锌 (ZnSe) 晶片.

2 结果与讨论

2006 年 12 月 15 日—2007 年 1 月 4 日在合肥市区对大气气溶胶进行了收集. 采样地点位于居民区中, 采样高度距地面 10m. 采集时间是 20d.

气溶胶中水溶性离子主要是 SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 和 SD_4^+ , 观察大气气溶胶粒子主要化学成分的特征吸收红外谱带, SO_4^{2-} 是 $1086\text{--}1135\text{cm}^{-1}$; NO_3^- 是 713cm^{-1} , 1040cm^{-1} , 1752cm^{-1} ; NH_4^+ 是三个波段范围 $1400\text{--}1445\text{cm}^{-1}$, $3020\text{--}3052\text{cm}^{-1}$, $3170\text{--}3210\text{cm}^{-1}$; SD_4^+ 特征峰处于 $768\text{--}796\text{cm}^{-1}$, 1035cm^{-1} .

表 1 是 $\text{PM}_{2.5}$ 气溶胶的红外光谱离子峰归属. 1086cm^{-1} 出现的强吸收峰, 归属为 SO_4^{2-} 的吸收峰; 835cm^{-1} 和 1338cm^{-1} 的吸收峰则归属为 NO_3^- 的吸收峰, 1338cm^{-1} 处的吸收强度远远大于 835cm^{-1} 处吸收峰的强度; 1412cm^{-1} , 3040cm^{-1} 和 3196cm^{-1} 吸收峰是 NH_4^+ 的特征峰; 2853cm^{-1} 和 2920cm^{-1} 分别是 CH_2 的对称和非对称峰. 1035cm^{-1} 是 SD_4^+ 的吸收峰.

表 1 $\text{PM}_{2.5}$ 的红外光谱离子峰归属

水溶性离子	观察波段 / cm^{-1}	离子峰归属 / cm^{-1}
SO_4^{2-}	612—620 1086—1135	1086
NO_3^-	713, 825—835, 1040 1318—1410 1752	835 1338
NH_4^+	1400—1445, 3020—3052, 3170—3210	1412, 3040 3196
SD_4^+	768—796 1035	1035

亚微米粒子中, 铵根离子主要以硫酸铵、硫酸氢铵的形式存在, 而在超微米粒子中铵根离子主要以硝酸铵的形式存在. 铵根离子的特征峰出现在 $1250\text{--}1540\text{cm}^{-1}$ 和 $1410\text{--}1435\text{cm}^{-1}$ 处. 铵根离子的高频吸收出现在 $2700\text{--}3390\text{cm}^{-1}$ 区域, 峰值在 3040cm^{-1} 和 3210cm^{-1} 附近出现, 我们获得的粒径在 $2.5\mu\text{m}$ 以下的气溶胶粒子的红外吸收谱中, 铵根离子的吸收峰出现在 1412cm^{-1} , 3040cm^{-1} 和 3196cm^{-1} 处.

粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的气溶胶细粒子中, 主要成分是硝酸根、硫酸根、铵根等二次离子, 它们主要来源于化石燃料燃烧、机动车排放等人为污染排放源. 硅酸根的吸收归结为气溶胶中大量的矿石成分. 粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下的气溶胶吸收谱中几乎看不到硅酸根在 1035cm^{-1} 的吸收, 主要是硫酸根的强吸收的覆盖. 而在粒径大于 $2.5\mu\text{m}$ 的气溶胶吸收谱中, 1035cm^{-1} 可以看到硅酸根的吸收峰. 可见, 合肥市粗粒子模态的气溶胶中矿石含量比较高.

3 结论

FTIR光谱方法被用于分析大气气溶胶中硫酸根、硝酸根、铵根离子是一种有效的方法。在合肥冬季气溶胶粒子中, 粒径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的气溶胶细粒子中, 主要成分是硝酸根、硫酸根、铵根等二次离子, 主要来源于化石燃料燃烧、机动车排放等人为污染排放源。而在粒径大于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的气溶胶中矿石含量比较高。

魏秀丽 高闽光 刘建国 陆亦怀 刘文清 王蓓 徐亮 张天舒 供稿
(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥, 230031)

安捷伦举行 Agilent 1290 Infinity液相色谱仪新产品发布会

2009年4月28日, 安捷伦公司全球隆重推出了 Agilent新一代 1290 Infinity液相色谱系统, 为高端超高效液相色谱(UHPLC)市场提供了具有更高性能、更快速度和更高灵敏度的产品。这套全新 1290 Infinity液相色谱仪, 不仅满足当今的需求, 而且还面向未来满足更高分析通量, 更高灵敏度, 更高灵活性的要求, 同时又可以满足在任何厂商 UHPLC和 HPLC系统之间的方法转移, 并与安捷伦的喷射流技术在高端 LCMS系统上得到了完美结合。新的 ZORBAX RRHD色谱柱完善了 1290 Infinity LC的性能, 并与之完美匹配, 更加耐用, 更加稳定。同期推出的还有安捷伦科技新一代 7100毛细管电泳系统。

卓越的分离能力和灵活性 Agilent 1290 Infinity具有业界最宽范围的分析能力, 用户可以使用任何类型的填料、任何规格的色谱柱, 任何流动相与固定相。从亚 $2\ \mu\text{m}$ 和其它高级填料色谱柱, 将获得单位时间内最大的分离能力。

新色谱柱完善了 1290 Infinity的性能 为了匹配 1290 Infinity系统, 安捷伦还推出了 ZORBAX 快速分离高分辨(RRHD)柱。这种 $1.8\ \mu\text{m}$ 粒径填料对简单和复杂分离都能提供最佳分离度和峰分辨率。新的硬件设计和填充工艺使色谱柱耐用而又性能可靠, 在更宽的分范围内具有超乎寻常的稳定性。新型 ZORBAX RRHD柱采用各种通用的 ZORBAX键合相, 可在各类安捷伦仪器之间的灵活使用。

与安捷伦质谱系统完美匹配 Agilent Infinity 1290系统是为使安捷伦 LCMS系统发挥更高水平而设计的。最小延迟体积、超低样品交叉污染、通过安捷伦 MassHunterMS软件的集成控制和操作, 以及快速、超高分离度液相色谱分离等特点, 使其性能更加卓越。

功能强大、平稳的新泵 新 1290 Infinity的二元泵降低了背景噪音, 给系统带来了极高的信噪比。主动阻尼与嵌入式固体的创新性泵设计相结合, 大大降低了“泵波动”和相应的 UV 噪音。安捷伦专利的 Jet Weaver微流控混合技术进一步降低了背景噪音, 将业界最高的梯度混合效率与最低的延迟体积完美结合, 提高了通量。

最高的灵敏度 为了帮助用户充分利用超平稳的泵组件, 1290 Infinity系统还推出了新的 UV 二极管阵列检测器(DAD), 其灵敏度比性能最相近的竞争者至少高 2倍。该组件包含一种带光流体波导的新型 Max-Light Cartridge Cell(最大光强卡套式流通池), 此外, 由于抑制了折射率, 并几乎消除了热效应, 最大限度地减少了基线漂移, 从而使峰积分更可靠、更精确。新的可编程狭缝让用户更易优化灵敏度、线性和光谱分辨率。

每天 2000个样品 新的 1290 Infinity自动进样器和柱温箱具有多用途和高通量的特点, 如配置系统使其每天分析 2000多个样品。与单柱配置相比, 采用交替柱再生系统(ACR)使周期时间缩短了一半, 并且使用自动延迟体积减小、重叠进样、离线数据分析和外部针头冲洗等功能, 还能进一步使通量最大化。

以新一代高压单阀流路设计为基础的自动进样器, 无需更换定量管, 即可为极小体积和大体积样品提供高精密度进样。一次进样, 只需要进样体积的样品, 将不会由于冲洗需要而将宝贵的样品浪费掉。由于计量装置密封垫和针座采用了惰性材料, 并减少了液压体积, 使交叉污染非常小。另外, 加上 1290 Infinity FlexCube组件, 针座可以自动反冲, 交叉污染将降到最低。FlexCube还有一款固定定量管进样模式下的超快速循环时间选件, 为进样提供了无限的选择。

该系统还可以配置允许无人照管多方法操作的自动方法开发系统, 可在 8根色谱柱、26种溶剂之间进行选择。

本刊讯