

## 气溶胶水溶性无机物及有机物的离子色谱测定\*

余学春<sup>1</sup> 贺克斌<sup>1\*</sup> 马永亮<sup>1</sup>  
段凤魁<sup>1</sup> 杨复沫<sup>1</sup> 郑爱华<sup>2</sup> 赵承易<sup>2</sup>

(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<sup>[1]</sup>, 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)<sup>[2-6]</sup>, 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 InPac CS12A (4 × 250mm), 保护柱 InPac CGI12A (4 × 50mm); 阴离子分析柱 InPac AS11 (4 × 250mm), 保护柱 InPac AG11 (4 × 50mm), 捕集柱 ATC-3 (9 × 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,  $100-1000mg \cdot l^{-1}$ ), 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

2003 年 4 月 22 日收稿。

\*通用公司资助项目。 \*\*通讯联系人。

(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  $-20^\circ\text{C}$  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  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  等组分前 2 次的提取效率。由图 1 可见, 除  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  进行单独的处理。

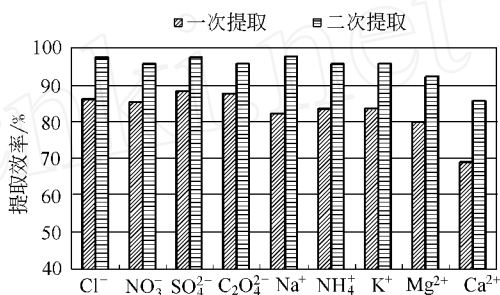


图 1 水溶性离子的提取效率

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  $0.01\text{—}100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 有机物的线性范围为  $0.005\text{—}10\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 除  $\text{NH}_4^+$  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  $20\mu\text{l}$ , 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 <sup>-</sup>                              | 2.65  | 4   | -0.003 | 0.221  | 99.933 |
|       | Cl <sup>-</sup>                             | 6.41  | 4   | -0.003 | 0.170  | 99.961 |
|       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>                | 8.03  | 4   | -0.007 | 0.096  | 99.962 |
|       | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | 9.28  | 4   | -0.014 | 0.123  | 99.954 |
|       | C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 9.59  | 4** | 0.000  | 2.769  | 99.982 |
| 阳离子   | Na <sup>+</sup>                             | 3.75  | 5   | 0.018  | 0.279  | 99.975 |
|       | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>                | 4.21  | 5   | 0.000  | 0.318  | 99.387 |
|       | K <sup>+</sup>                              | 5.33  | 5   | 0.007  | 0.189  | 99.988 |
|       | Mg <sup>2+</sup>                            | 6.84  | 5   | 0.007  | 0.541  | 99.992 |
|       | Ca <sup>2+</sup>                            | 8.49  | 5   | 0.021  | 0.336  | 99.990 |

\*拟合类型为 Loff. \*\*C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) 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.

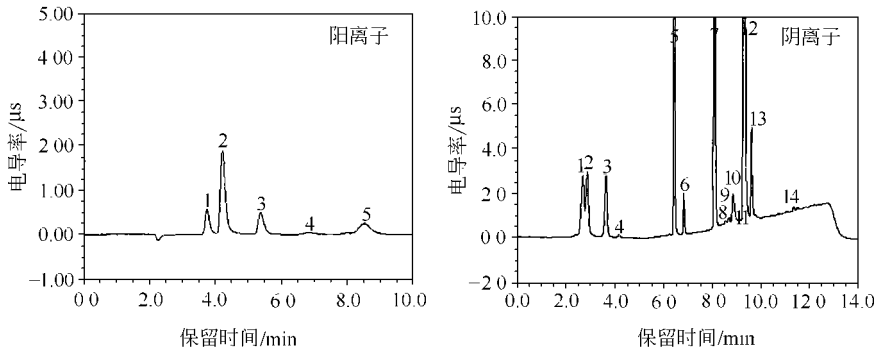


图 2 气溶胶样品中阴、阳离子谱图

阳离子: 1. Na<sup>+</sup>, 2. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 3. K<sup>+</sup>, 4. Mg<sup>2+</sup>; 5. Ca<sup>2+</sup>; 阴离子: 1. F<sup>-</sup>, 2. 乙酸, 3. 甲酸, 4. 甲磺酸, 5. Cl<sup>-</sup>, 6. NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 7. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 8. 戊二酸, 9. 丁二酸, 10. 丙二酸, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 11. SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, 12. SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, 13. 乙二酸, 14. PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>

Fig. 2 IC separation of the ionic species of aerosols

## 5 北京市 PM<sub>2.5</sub> 中水溶性组分的浓度水平

对北京市 2001—2002 年度 PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> 中 8 种含量较丰的无机离子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> 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<sup>-3</sup>, 各占 PM<sub>2.5</sub> 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<sup>[7]</sup>; 7 种水溶性有机物的平均浓度水平为  $0.01 \sim 0.118 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 占  $\text{PM}_{2.5}$  质量的  $0.01 \sim 0.1\%$ , 其总和占  $\text{PM}_{2.5}$  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  $\text{PM}_{2.5}$  中各水溶性物种的浓度水平及其在  $\text{PM}_{2.5}$  中所占的比重

Table 2 The concentrations and fractions of the water-soluble species of  $\text{PM}_{2.5}$

|                                       |               |                 |                 |                  |                    |                    |                    |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 无机阴离子                                 | $\text{F}^-$  | $\text{Cl}^-$   | $\text{NO}_2^-$ | $\text{NO}_3^-$  | $\text{SO}_3^{2-}$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{PO}_4^{3-}$ |
| 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                                 | $\text{Na}^+$ | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$    | $\text{Mg}^{2+}$ | $\text{Ca}^{2+}$   |                    |                    |
| 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) <sup>[12]</sup> |
| 纽约              | 58—360      | 43—107     | 55—167      | Khawaja (1995) <sup>[13]</sup>       |
| 东京              | 1352        | 322        | 279         | Sempere et al (1994) <sup>[14]</sup> |
| 洛杉矶             | 未检测         | 33         | 66          | Rogge et al (1993) <sup>[15]</sup>   |
| 北京(1999—2000 年) | 444(3—2839) | 40(1—359)  | 302(6—2535) | 许士玉等 <sup>[6]</sup>                  |
| 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 ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) 的同时测定, 无机离子的线性范围为  $0.01 \sim 1000 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 有机物的线性范围为  $0.005 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 最低检测限为  $0.0001 \sim 0.0005 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 精密度的  $0.43 \sim 1.32\%$ 。

北京市 2001—2002 年  $\text{PM}_{2.5}$  中  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  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  $\text{PM}_{2.5}$  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  $0.01 \sim 0.118 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 占  $\text{PM}_{2.5}$  质量浓度的  $0.01 \sim 0.1\%$ , 其总和占  $\text{PM}_{2.5}$  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 ] Rivera-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<sub>2.5</sub> in Beijing, China. *Atmospheric Environment*, 2001, **35** 4959—4970

## DETERMINATION OF WATER-SOLUBLE INORGANIC AND ORGANIC SPECIES OF AEROSOLS

YU Xue-chun<sup>1</sup> HE Ke-bin<sup>1</sup> MA Yong-liang<sup>1</sup> DUAN Feng-kui<sup>1</sup> YANG Fu-mo<sup>1</sup>  
ZHENG Ai-hua<sup>2</sup> ZHAO Cheng-yi<sup>2</sup>

(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<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub>, respectively. WSOC of PM<sub>2.5</sub> 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<sub>2.5</sub> mass, among which oxalate was the most abundant species, followed by acetate, succinate and malonate.

**Key words:** aerosol, ion chromatography, water-soluble inorganic, organic species.