

· 争鸣与探索 ·

离子色谱法测定 PM_{2.5} 中可溶性阳离子的探讨

刀谓 滕恩江 吕怡兵 张霖琳 梁宵 许秀艳 李建军 杜丽

(中国环境监测总站,北京 100012)

摘要:对离子色谱测定大气颗粒物 PM_{2.5} 中 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺ 等5种可溶性阳离子的方法作探讨,试验结果表明:石英滤膜的空白值较特氟龙滤膜高,尤其是 Na⁺、Ca²⁺;样品前处理的超声时间以 60 min 为最佳;优化方法后标准曲线的相关性达 0.999 以上,对标准样品的测定值均在保证值范围内。当采样体积为标况下 20 m³ 时,方法检出限 Na⁺、NH₄⁺ 为 0.05 μg/m³, K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 为 0.1 μg/m³。实际样品平行测定 6 次的 RSD ≤ 1.3%,加标回收率范围为 87.5% ~ 109%。

关键词:可溶性阳离子;离子色谱法;细颗粒物

中图分类号:O657.7⁺5

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2013)05-0044-04

Discussion on Determination of PM_{2.5} Soluble Cationic using Ion Chromatographic

DAO Xu, TENG En-jiang, LV Yi-bing, ZHANG Lin-lin, LIANG Xiao, XU Xiu-yan, LI Jian-jun, DU Li

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Abstract: Determination of five water-soluble cations, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ and NH₄⁺ in atmospheric particulates PM_{2.5} by ion chromatography was investigated. The result showed that the blank value of Quartz membrane was higher than that of Teflon membrane especially for Na⁺ and Ca²⁺ determination. The best ultrasonic time of sample pretreatment was 60 min. Correlation coefficient of standard curve of five cations were as high as 0.999 after optimizations. The determination values of the standard sample were within the guaranteed values. When the sampling volume was 20 m³ of standard conditions, the detection limit of Na⁺, NH₄⁺ was 0.05 μg/m³, the detection limit of K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ was 0.1 μg/m³. On the real sample testing, the precision was lower to 1.3% and the recovery rates were between 87.5% and 109%.

Key words: Soluble cations; Ion chromatography; PM_{2.5}

PM_{2.5}中各水溶性物种的研究是大气化学领域的重要前沿之一^[1],分析气溶胶的化学组分及其变化,可以评价城市空气污染状况及相关污染物来源^[2]。离子色谱(IC)对水溶性离子的检测具有简便、快速、灵敏度高、选择性好等特点^[3],在大气颗粒物水溶性成分的测定中得到了广泛应用^[4],美国EPA等机构规定该方法为大气颗粒物中可溶性离子组分的分析方法^[5]。我国尚未建立大气颗粒物PM_{2.5}中可溶性离子的标准分析方法,对PM_{2.5}组分分析的采样膜种类、前处理方法、上机测定条件等各异^[6-10],如采样膜有石英滤膜、特氟龙滤膜等,超声时间有30 min^[11]、40 min^[12]、60 min^[13]等,

淋洗液浓度、流量等分析参数也有差异。滤膜材质影响测定空白,超声时间影响超声效率,离子色谱仪器条件影响测定结果,目前对以上关键环节均未开展系统研究。今针对离子色谱测定PM_{2.5}中可溶性阳离子(Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺)的方法作优化探讨,验证方法的准确度与精密度。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

收稿日期:2012-10-11;修订日期:2013-08-01

作者简介:刀谓(1984—),女,傣族,云南普洱人,工程师,硕士,从事环境监测工作。

Dionex ICS-2000 型离子色谱仪,美国戴安公司; Yamato 2210 型超声仪,日本雅马拓公司。

Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺ 标准储备溶液 (500 mg/L), Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 混合标准样品 (编号 202608), NH₄⁺ 标准样品 (编号 200547), 均购自环境保护部标准样品研究所; 甲基磺酸 (MSA, 优级纯), 百灵威公司; 石英滤膜, 特氟龙滤膜, 美国 Pall 公司。

1.2 色谱条件

阳离子分析柱 IonPac CS12A (4 mm × 250 mm); 保护柱 IonPac CG12A (4 mm × 50 mm); CSRS 300 型化学抑制器 (4 mm); 采用等度 MSA

淋洗液 (浓度 20 mmol/L, 流量 1.0 mL/min); 泵压 11.7 MPa; 抑制器电流 59 mA; 进样体积 25 μL; 分析时间 15 min; 通过外标法定性与定量。

1.3 试验方法

将滤膜均分为 4 份, 取其中 1 份置于 10 mL 超纯水中超声后过 0.22 μm 滤膜, 上机测定。

2 结果与讨论

2.1 石英滤膜与特氟龙滤膜的空白值比较

对石英滤膜与特氟龙滤膜做空白试验, 两种滤膜分别随机选取不同批次的 6 张膜测定, 每种滤膜选 1 张膜做空白加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 石英滤膜与特氟龙滤膜的空白试验结果

Table 1 Quartz filter with Teflon membrane blank experiment results

阳离子		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺		
石英滤膜	测定值 ρ/(mg · L ⁻¹)	1.70	—	—	0.09	0.41		
		1.75	—	—	0.09	0.39		
		1.62	—	—	0.08	0.37		
		1.77	—	—	0.11	0.40		
		1.68	—	—	0.12	0.43		
	测定均值 ρ/(mg · L ⁻¹)	1.68	—	—	0.10	0.39		
		RSD/%	7.1	—	—	2.3	2.9	
		加标回收率/%	110	85	89	105	104	
		特氟龙滤膜	测定值 ρ/(mg · L ⁻¹)	0.42	—	—	—	0.17
				0.40	—	—	—	0.16
0.37	—			—	—	0.13		
0.43	—			—	—	0.18		
0.38	—			—	—	0.13		
测定均值 ρ/(mg · L ⁻¹)	0.40		—	—	—	0.16		
	RSD/%	2.4	—	—	—	3.1		
	加标回收率/%	117	93	113	104	92		

由表 1 可见, 在石英滤膜中检出 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺, 在特氟龙滤膜中检出 Na⁺、Ca²⁺, 石英滤膜中 Na⁺、Ca²⁺ 的质量浓度均高于特氟龙滤膜; 两种滤膜中 5 种阳离子测定结果的 RSD ≤ 7.1%, 加标回收率范围为 85% ~ 117%, 说明在滤膜中的含量较为稳定。

2.2 超声时间的优化

选择超声时间分别为 10 min、20 min、30 min、40 min、60 min、90 min, 将相同的样品经不同时间超声后上机测试, 考察对测定的影响, 以确定最佳的超声时间。由于 1 张滤膜可分割的份数无法满足试验设置的时间点数, 分割过多份会降低样品的

平行性, 影响试验结果。因此, 该试验将 2 张采集了实际样品的滤膜各分为 4 份, 选择有交叠又不完全一致的超声时间, 分别兼顾时间下限与上限, 通过测定结果判断 2 张滤膜的超声时间与回收率的关系是否一致, 见表 2。

由表 2 可见, 样品 1 在 10 min ~ 60 min 范围内, 多以 60 min 时的超声效率最高, 样品 2 在 30 min ~ 90 min 范围内, 超声效率仍然是 60 min 时最高, 即在 10 min ~ 90 min 范围内, 60 min 时的超声效率最高。这是由于样品温度会随着时间增加而升高, 当温度达到一定数值后, 对离子从膜溶解到水相反而起阻碍作用。

表2 不同超声时间对样品浸出率的影响

Table 2 Effects of ultrasonic time on the extraction rate of sample determination

样品	定容体积 V/mL	超声时间 t/min	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$				
			Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	10	10	2.47	8.64	3.86	0.34	1.68
	10	20	2.37	8.76	3.87	0.35	1.54
	10	40	2.32	8.73	3.85	0.36	1.45
	10	60	2.58	8.90	3.99	0.39	1.61
	10	90	2.84	8.55	3.86	0.65	3.06
2	10	30	2.98	9.02	4.17	0.64	3.21
	10	40	2.87	8.90	4.09	0.61	3.06
	10	60	3.13	9.35	4.39	0.67	3.40
	10	90	2.84	8.55	3.86	0.65	3.06

2.3 标准曲线与标准样品测定

标准曲线是滤膜样品中可溶性阳离子的定量依据,也是整个分析方法中的一个重要环节。只有当标准曲线的相关系数 >0.999 ,且对标准有证物质检测合格时,方可测定滤膜样品。对5种阳离子分别建立标准曲线,其中 Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 的线性范围为 0.2 mg/L ~ 8 mg/L,为一次曲线。当线性范围跨度超过 10 倍时,由于 NH₄⁺ 的离解平

衡,其标准曲线呈二次线性关系。因此,对 NH₄⁺ 建立的标准曲线为二次曲线,线性范围为 0.1 mg/L ~ 8 mg/L。分别测定混合标准样品 202608 和标准样品 200547 5 种阳离子的标准曲线与标准样品测定结果见表 3。

由表 3 可见,方法建立的 5 种阳离子标准曲线相关系数 >0.999 ,对标准样品的测定结果均在保证值范围内,可用于滤膜样品测定。

表3 标准曲线与标准样品测定结果

Table 3 The standard curve and standard determination results of samples

阳离子	保留时间 t/min	曲线斜率	相关系数	标样测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	标样保证值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$
Na ⁺	3.95	0.198 6	0.999 6	1.55	1.57 ± 0.07
NH ₄ ⁺	4.53	0.218 3	0.999 5	0.683	0.696 ± 0.018
K ⁺	5.80	0.124 5	0.999 4	1.12	1.10 ± 0.07
Mg ²⁺	9.62	0.351 5	0.999 8	0.264	0.286 ± 0.033
Ca ²⁺	12.20	0.220 0	0.999 5	3.49	3.64 ± 0.46

2.4 质量保证与质量控制

2.4.1 精密度与检出限

将 1 张采集了实际样品的滤膜均分为 6 份,超声后分别测定 5 种阳离子测定值的 RSD $\leq 1.3\%$,结果见表 4。

表4 实际样品精密度试验结果

Table 4 Practical sample determination accuracy

阳离子	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	
测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	1	0.663	6.97	0.708	0.124	0.578
	2	0.659	7.02	0.704	0.125	0.578
	3	0.673	7.02	0.715	0.125	0.581
	4	0.683	7.03	0.709	0.126	0.587
	5	0.662	7.03	0.707	0.126	0.581
	6	0.665	7.03	0.719	0.126	0.585
RSD/%	1.3	0.3	0.8	0.6	0.6	

以 3 倍信噪比 (3S/N) 确定检出限,当采样体

积为标况下 20 m³ 时,方法对 Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺ 的检出限分别为 0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.05 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2.4.2 准确度

对 PM_{2.5} 实际样品进行加标回收试验,选择样品质量浓度的 1 ~ 3 倍为加标量 5 种阳离子的回收率范围为 87.5% ~ 109% 结果见表 5。

2.5 实际样品测定

对某市区的大气颗粒物 PM_{2.5} 样品测定,采样体积为标况下 20 m³。鉴于留样复测的需要,以及在定容体积固定的情况下,对于 PM_{2.5} 值较高的样品,采用整张滤膜超声处理,所得的试样浓度常超出曲线范围,影响定量的准确性,而取 1/4 滤膜处理后的试样浓度处于曲线中间范围。因此,选取 1/4 滤膜,用 10 mL 超纯水浸泡,超声 60 min,试样过 0.22 μm 滤膜后上机测试,结果见表 6。

表 5 实际样品加标回收试验结果
Table 5 Results of actual sample recovery

阳离子		Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
样品 1	测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)	0.995	0.532	0.381	0.106	0.620
	加标量 ρ/(mg·L ⁻¹)	1.00	1.00	1.00	0.200	1.00
	加标后测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)	1.87	1.62	1.40	0.321	1.54
	回收率/%	87.5	109	102	108	92.0
样品 2	测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)	2.92	3.55	0.997	0.328	2.28
	加标量 ρ/(mg·L ⁻¹)	2.00	2.00	2.00	1.00	2.00
	加标后测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)	5.01	5.48	3.01	1.32	4.36
	回收率/%	104	96.5	101	99.2	104

表 6 实际样品测定结果

Table 6 Results of determination of practical samples

样品	测定值 ρ/(μg·m ⁻³)				
	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
1	2.73	9.50	6.04	0.725	3.96
2	2.18	0.677	2.32	0.372	1.72
3	2.79	0.582	0.761	0.262	1.70
4	2.96	1.27	0.536	0.278	2.03
5	2.23	2.06	1.10	0.242	1.75
6	2.28	4.00	1.50	0.290	2.07
7	2.52	5.80	2.42	0.364	2.18
8	3.22	11.8	3.11	0.558	3.65
9	1.94	3.44	0.987	0.361	2.27
10	3.94	7.70	1.68	0.482	3.03
11	2.05	0.879	0.550	0.267	1.94
12	0.995	0.532	0.381	0.106	0.620
13	2.92	3.55	0.997	0.328	2.28
14	1.30	2.28	0.574	0.170	1.21
15	3.14	9.99	3.56	0.671	5.22

由表 6 可见,在 15 个样品中,NH₄⁺ 的质量浓度水平较高,最高测定值达 11.8 μg/m³;Mg²⁺ 的质量浓度水平最低,最低测定值仅为 0.106 μg/m³。

3 结语

对离子色谱测定大气颗粒物 PM_{2.5} 中 5 种可溶性阳离子的方法作优化探讨,得出以下结论:石英滤膜的空白值较特氟龙滤膜高,宜选用特氟龙滤膜采集样品;最佳的超声时间为 60 min;采用等度 MSA 淋洗液(浓度 20 mmol/L,流量 1.0 mL/min),标准曲线的相关系数 >0.999,标准样品的测定结果均在保证值范围内;实际样品平行测定的 RSD ≤1.3% 加标回收率范围为 87.5% ~ 109%,方法适用于大气颗粒物 PM_{2.5} 中可溶性组分的分析。

[参考文献]

[1] ALVES C A. Characterisation of solvent extractable organic con-

stituents in atmospheric particulate matter: An overview [J]. Anais Da Academia Brasileira De Ciencias 2008 80(1):21-82.

[2] 董海燕,古金霞,姜伟,等.天津市颗粒物中元素化学特征及来源[J].环境监测管理与技术 2012 24(1):25-28.

[3] 戴礼洪,刘岩,王迪,等.梯度淋洗离子色谱法测定饮用水中 6 种阴离子[J].环境监测管理与技术 2012 24(4):37-43.

[4] SAXENA P, HILDEMAN L M, MCMURRY P H et al. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds[J]. Journal of Atmospheric Chemistry 1995(24):57-109.

[5] USEPA. EPA Method IO-4.2, Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm) [S]. Washington DC: USEPA, 1999.

[6] DUAN F K, HE K B, MA Y L et al. Concentration and chemical characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China: 2001-2002 [J]. Science of the Total Environment 2006 355(1-3):264-275.

[7] 金鑫,程萌田,温天雪,等.北京冬季一次重污染过程 PM_{2.5} 中水溶性无机盐的变化特征[J].环境化学 2012 31(6):783-790.

[8] 薛立杰,苏领彦,吴少伟,等.北京市大气 PM_{2.5} 中四种水溶性阴离子的水平变化比较[J].生态环境学报 2011 20(8-9):1315-1319.

[9] 魏玉香,杨卫芬,银燕,等.霾天气南京市大气 PM_{2.5} 中水溶性离子污染特征[J].环境科学与技术 2009 32(11):66-71.

[10] TAO J, CHENG T T, ZHANG R J. Chemical composition of summertime PM_{2.5} and its relationship to aerosol optical properties in Guangzhou [J]. China Atmospheric and Oceanic Science Letters, 2012 5(2):8894.

[11] LI L, WANG W, FENG J L, et al. Composition, source, mass closure of PM_{2.5} aerosols for four forests in eastern China [J]. Journal of Environmental Sciences 2010 22(3):405-412.

[12] 崔蓉,郭新彪,邓芙蓉,等.大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性离子及元素分析[J].环境与健康 2008 25(4):291-294.

[13] 宋燕,徐殿斗,柴之芳.北京大气颗粒物 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 中水溶性阴离子的组成及特征[J].分析试验室 2006 25(2):80-85.