

大气细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 中无机离子和草酸的分析Analysis of Inorganic Ions and Oxalic acid in Atmospheric Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>)

悬浮在大气中的微粒物质中, 粒径小于 2.5 μm 的细颗粒物 (PM<sub>2.5</sub>) 容易被吸入人体内, 对人体健康造成影响。最近, 有发表关于 PM<sub>2.5</sub> 中含有的硫酸根离子与哮喘之间因果关系的研究报告<sup>1)</sup>。为减少 PM<sub>2.5</sub>, 对细颗粒物在大气中动态的检测以及发生源头的确定显得十分重要, 除了测定细颗粒物在大气中的质量浓度外, 还需要对其化学成分进行分析。除离子成分、无机元素、碳成分、PAHs 外, 2014 年还追加制作了有关水溶性有机碳 (WSOC)、无水糖、气体成分的测定手册。

本报告中介绍了通过离子色谱仪对 PM<sub>2.5</sub> 中含有的无机离子和草酸进行分析的应用实例。WSOC 中的主要成分是草酸, 是大气中的 PAHs 等碳氢化合物在氧化等化学反应后生成的最终产物<sup>2)</sup>, 经常被用于大气监控。

实验条件如表 1 所示。色谱柱使用了快速分析柱 TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6mm I.D. x 100 mm) 和 TSKgel SuperIC-Cation HS II (4.6 mm I.D. x 100 mm)。在分析条件 1 中, 为了提高草酸的检测灵敏度, 将进样量设定为 300 μL。在该条件下, 草酸的校正曲线在 0.01~20 mg/L 的浓度范围内具有良好的线性。根据 10σ 法计算的仪器定量下限 (IQL) 为 6.5 μg/L。根据大气采集手册, 如果以 16.5 L/min 的吸收速度采集 24 小时, 之后再通过样品前处理, 萃取得到 30 mL/过滤器的样品溶液, 该值与 0.008 μg/m<sup>3</sup> 相当。

表 1 分析条件

条件 1 (阴离子和草酸)	
色谱柱:	TSKgel SuperIC-Anion HS (4.6 mm I.D. x 100 mm)
保护柱:	TSKgel guardcolumn SuperIC-A HS (4.6 mm I.D. x 10 mm)
洗脱液:	7.5 mmol/L NaHCO <sub>3</sub> + 0.8 mmol/L Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
流速:	1.5 mL/min
检测器:	电导检测 (抑制模式)
温度:	40 °C
进样量:	300 μL
条件 2 (阳离子)	
色谱柱:	TSKgel SuperIC-Cation HS II (4.6 mm I.D. x 100 mm)
保护柱:	TSKgel guardcolumn SuperIC-C HS II (4.6 mm I.D. x 10 mm)
洗脱液:	3.0 mmol/L 甲磺酸 + 2.7 mmol/L 18-冠 6-醚
流速:	1.0 mL/min
检测器:	电导检测 (抑制模式)
温度:	40 °C
进样量:	30 μL

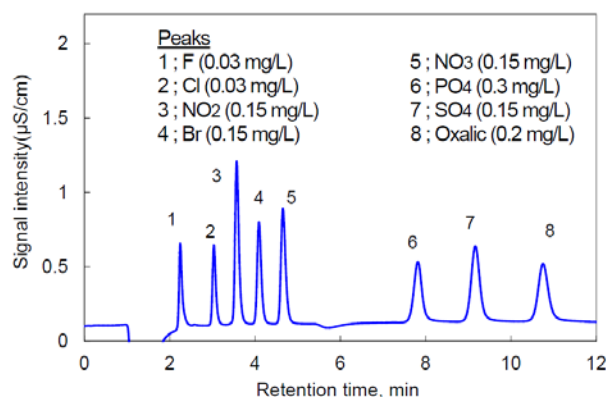


图 1 阴离子和草酸标准样品的色谱图

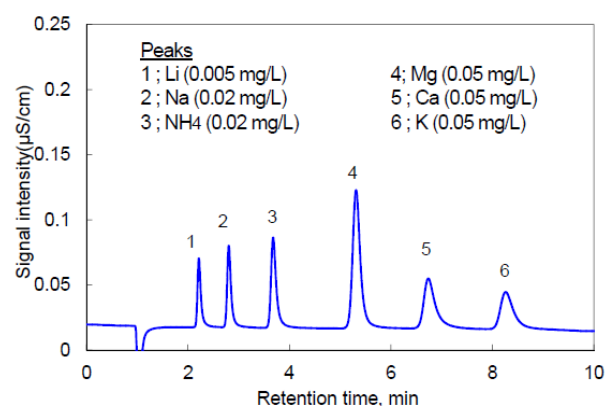


图 2 阳离子标准样品的色谱图

对大气采集样品中(2014年9月、日本福冈县内)PM2.5含有的各种离子进行分析所得的色谱图如图3和图4所示。遵循“PM2.5成分测定手册”，采用与冲击式离析器相连的空气采样器收集样品，并用石英纤维过滤器进行水萃取。

通过分析，判断阴离子主要为硫酸根离子和硝酸根离子，阳离子为氨离子。此外，对各离子（硝酸根、硫酸根、氨）浓度、PM2.5质量浓度以及草酸浓度的变化进行1周的监控，其结果如图5所示。PM2.5质量浓度和各种离子、草酸均显示出几乎相同的变化。

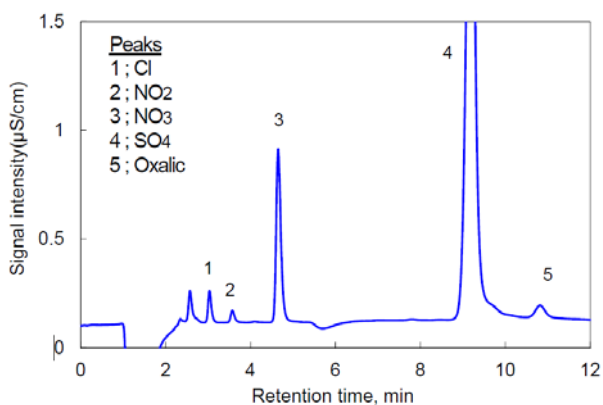


图3 PM2.5萃取样品的色谱图  
(阴离子和草酸分析条件)

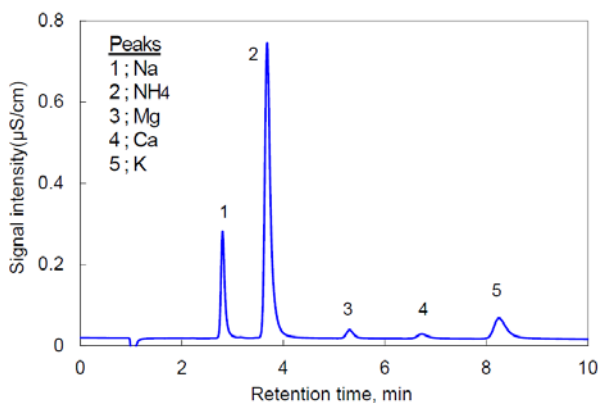


图4 PM2.5萃取样品的色谱图  
(阳离子分析条件)

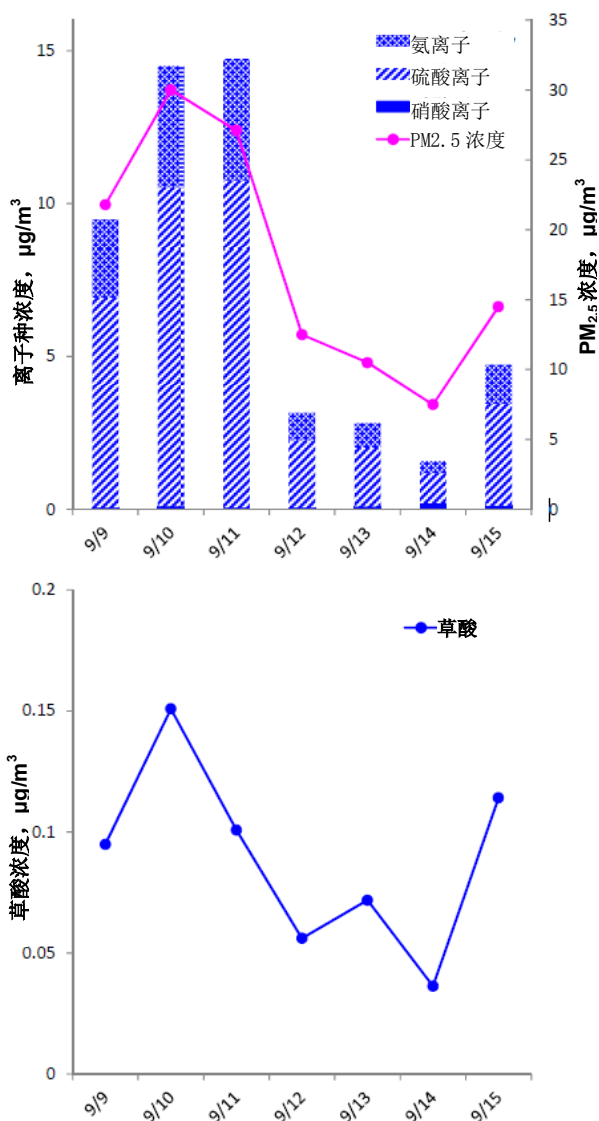


图5 大气收集样品中的各分析种的浓度变化  
(上图)PM2.5浓度和PM2.5中含有的离子种浓度  
(下图)草酸的浓度变化

#### 引用文献

- 1) 岛正之, 关于细颗粒物对呼吸系统造成影响的流行病学研究, 论坛8, 第85届日本卫生学会学术总会(和歌山), 2015。
- 2) 河村公隆, 大气中有机气溶胶的组成分布与变化, 地球化学, 40, 65-82, 2006。

#### 参考文献

- 1) “关于大气中细颗粒物(PM2.5)成分测定手册的制定及部分修订(通知)”(2013年6月28日发布环水大大发第1306282号、环水大自发第1306281号)。
- 2) “关于大气中细颗粒物(PM2.5)成分测定手册中测定法的追加(通知)”(2014年7月29日环水大大发第1407291号、环水大自发第1407293号)。