

FTIR 对大气颗粒物 PM_{2.5} 中硝酸盐的定量分析

刘娜 魏秀丽* 高闰光 徐亮 焦洋 李胜 童晶晶 程巳阳

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心,环境光学与技术重点实验室,合肥 230031)

摘要: 大气细颗粒物 PM_{2.5} 作为复合型大气污染的核心污染物之一备受人们关注, NO₃⁻ 作为其中水溶性离子的主要成分之一,对大气降水和人体健康有着重要影响,因此实现对其快速可靠的检测是一项重要的研究工作. 基于傅里叶变换红外光谱技术的优点,采用液态制膜的方法测量比较了颗粒物中 NO₃⁻ 和 NH₄NO₃ 中 NO₃⁻ 的红外光谱图,结果保持一致. 在此基础上测量了一系列不同质量 NO₃⁻ 的红外光谱,拟合其吸光度与质量,相关性达到 0.994 8,线性范围为 7.82 ~ 73.78 μg,实现了对其定标. 然后利用样品溶液与采样膜样品质量的对应关系,直接测量采样膜上样品的红外谱图,分析了合肥地区 2012-03-20 ~ 2012-04-20 为期 1 个月的硝酸根质量浓度,平均质量浓度为 4.171 3 μg·m⁻³.

关键词: PM_{2.5}; 硝酸盐; FTIR; 定量分析; 水溶性离子

中图分类号: X132; X51 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)09-3347-05

Quantitative Analysis of Nitrate in Atmospheric Particulates PM_{2.5} with Fourier Transform Infrared Spectroscopy

LIU Na, WEI Xiu-li, GAO Min-guang, XU Liang, JIAO Yang, LI Sheng, TONG Jing-jing, CHENG Si-yang

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Airborne fine particulate matter PM_{2.5} as one of composite core pollutants of air pollution is concerned and NO₃⁻ as one of the main components of water-soluble ions has an important impact on precipitation and human health, so searching a method of rapid and reliable detection is an important work. According to advantages of the Fourier transform infrared spectroscopy technology, the infrared spectrum of NO₃⁻ in NH₄NO₃ was compared with PM_{2.5} by a sampling method of making film. The result shows that their spectra are consistent with each other. A range of infrared spectra of different masses of NO₃⁻ were measured and the absorbance was fitted with mass, correlation and mass range of which are 0.994 8 and 7.82~73.78 μg, respectively. According to the corresponding relationship of mass between solution and sample film, the FTIR of the sample film was measured directly and mass concentrations of NO₃⁻ in a month (between 2012-03-20 and 2012-04-20) of Hefei area are listed and the average is 4.171 3 μg·m⁻³.

Key words: PM_{2.5}; nitrate; FTIR; quantitative determination; water-soluble ions

大气颗粒物由于其粒径范围、形状、相态及化学组成复杂,其来源、时空分布、大气过程及寿命等变化大,被认为是最为复杂的大气污染物^[1]. NO₃⁻ 作为其大气颗粒物中水溶性离子的主要成分之一^[2~4],是由 N₂O、NO、NO₂ 等经过光化学反应生成的^[5],同时也是形成酸雨的主要成分之一,对大气降水和人体健康有着极为重要的影响^[6,7];其吸湿性影响云凝结核的浓度,从而引起间接的辐射强迫作用^[8]. 因此研究 NO₃⁻ 的浓度和分布规律可以用来分析大气中二次粒子的来源和形成规律,找到原生粒子的排放源,从而提高对大气气溶胶污染的输运方式及其影响的认知,为制定应急处理措施提供技术支持.

目前对大气颗粒物中 NO₃⁻ 的检测方法已经有很多^[9~13],其中较成熟的方法为 IC 法^[14~17],但是这种方法有着其自身的缺点:它耗时长,需要很长的

前处理,是一种破坏性分析方法. 基于以上问题,FTIR 光谱技术作为一种非破坏性的检测方法,简便、快速,有着其独特的优势. 自从 Cunningham 等^[18]用傅里叶变换红外光谱研究气溶胶化学成份以来,大气气溶胶化学成分定性和定量方面的研究日益增多^[19~21]. Rosenoern 等^[22]用红外光谱研究了多组分气溶胶颗粒的湿度增长特性. 台湾的 Tsai 等^[23]利用漫反射红外光谱对气溶胶无机水溶性离子进行了分析,借助色谱进行了定量分析,得到了不同粒径下大气气溶胶无机水溶性离子浓度分布特征. 北京大学梁咏梅等^[24]用七级撞击式采样器在野外收集大气气溶胶样品,利用 KBr 压片制样对大

收稿日期: 2012-12-09; 修订日期: 2013-01-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(41105022)

作者简介: 刘娜(1986~),女,博士研究生,主要研究方向为气溶胶红外光谱技术, E-mail: nliu@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: xlwei@aiofm.ac.cn

气气溶胶的无机离子进行了定量分析. 虽然这些实验都取得了一些成果, 但是实验操作复杂, 周期长.

本研究采用液态制膜的制样方法, 通过测量整个基片上样品膜的红外光谱图, 建立硝酸根离子的质量与其吸收度的线性关系, 实现对其进行定标; 然后利用基片上样品质量与采样薄膜上样品质量的一致性, 通过直接测量采样薄膜上样品的红外光谱图反演其质量浓度, 为实现对大气颗粒物的连续监测建立基础. 实验中利用该方法测量了合肥地区为期一个月的硝酸根质量浓度, 并分析了其变化趋势.

1 材料与方法

1.1 仪器与药品

光谱仪采用 Bruker 公司生产的 TENSOR27 傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱仪, 其探测器为 MCT (Mercury Cadmium Telluride) 探测器, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次平均, 测量波段为 $400 \sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 实验用基片为 Ge 片, 直径为 3 cm, 采样器为自制 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器, 采样膜为玻璃纤维滤膜, 实验中所用药品 NH_4NO_3 为分析纯.

1.2 实验方法

1.2.1 大气颗粒物样品的采集与其 FTIR 光谱的测量

利用 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器采集体肥市的大气颗粒物, 采样地点为合肥市董铺水库科学岛实验楼 7 楼楼顶, 距离地面高度为 20 m, 单次采样时间为 6 h, 每天连续采样 4 次, 采样间隔为 9 s, 采样流速为 $16.7\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, 采样时间段为 2012-03-20 ~ 2012-04-20, 每天采样完成后测量样品的红外光谱图.

1.2.2 大气颗粒物水溶液基片薄膜的 FTIR 光谱的测量

将样品膜浸泡在适量纯净水中进行超声振荡萃取, 先萃取 20 min, 提取萃取液, 再加入适量纯净水继续萃取 20 min, 然后放在 10 mL 的容量瓶中定容, 得到颗粒物的水溶液. 用移液枪移取一定量的水溶液滴在 Ge 片上, 室温下自然挥发至形成薄膜, 待薄膜形成后测量其红外光谱图. 等体积累积滴加, 以获取滴定体积与其特征峰吸光度之间的线性关系, 即 A-V 曲线, 从而通过定标曲线反演出水溶液中 NO_3^- 的质量浓度.

1.2.3 NO_3^- 离子的定标

将与气溶胶样品膜同样大小的空白采样膜用上述方法进行超声振荡萃取, 配成 10 mL 水溶液, 作为背景底液待用. 称取一系列不同量的 NH_4NO_3 纯样品, 各自溶解在背景底液中, 配成一系列不同质量浓度的 NH_4NO_3 水溶液. 各自将水溶液等体积滴加在 Ge 片上, 室温下自然挥发至形成薄膜, 然后测量其基片薄膜的红外光谱图, 得到一系列不同质量的 NH_4NO_3 的红外光谱图, 然后根据朗博比尔定律做 NO_3^- 离子特征峰吸光度与其质量的定标曲线. NH_4NO_3 混合溶液中 NO_3^- 的质量浓度见表 1.

表 1 NO_3^- 的质量浓度

标号	NO_3^- 的质量浓度/ $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$
1	0.043 92
2	0.083 84
3	0.120 29
4	0.153 71
5	0.184 45
6	0.039 12
7	0.074 68
8	0.107 15
9	0.136 92
10	0.164 3
11	0.044 66
12	0.085 25
13	0.122 31
14	0.156 29
15	0.187 55

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物的红外光谱图

从 $\text{PM}_{2.5}$ 的样品红外光谱图 (图 1) 中可以看出, NO_3^- 的吸收峰出现在 830 cm^{-1} 和 1331 cm^{-1} 左右, 这与文献 [25] 报道的相一致, 见表 2. 在 1331 cm^{-1} 的吸收峰为 NO_3^- 的反对称伸缩振动吸收峰, 在 830 cm^{-1} 的吸收峰为 NO_3^- 的面内弯曲振动吸收峰, 830 cm^{-1} 的吸收峰虽然相对较弱, 但是无干扰, 1331 cm^{-1} 处的吸收峰强于 830 cm^{-1} 处的吸收峰, 但是受到 NH_4^+ 吸收峰的干扰, 有时两个峰难以区分, 所以本研究采用 830 cm^{-1} 处的吸收峰作为 NO_3^- 定量分析的吸收峰.

表 2 NH_4NO_3 中 NO_3^- 离子的基团频率

振动方式	对称伸缩振动	面内弯曲振动	反对称伸缩振动	面外弯曲振动
类别	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
频率/ cm^{-1}	1 070 ~ 1 010	850 ~ 800	1 500 ~ 1 300	770 ~ 715

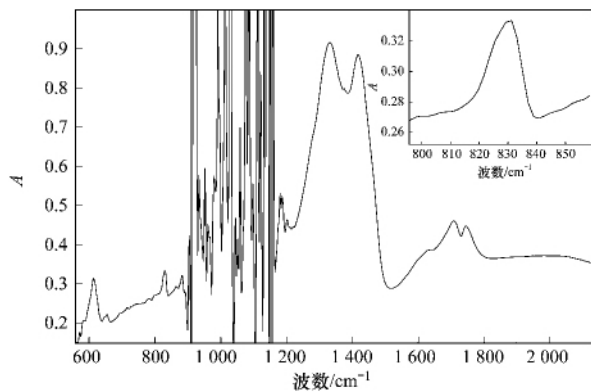


图 1 大气颗粒物的傅里叶变换红外光谱

Fig. 1 FTIR absorption spectrum of atmospheric particulates

2.2 大气颗粒物水溶液的基片薄膜的红外光谱图

在对样品进行无损测量之后,萃取样品膜上的水溶性离子配成水溶液,滴定使其成膜,其基片薄膜的红外光谱图如图 2 所示,从中可以看出随着 NO₃⁻ 滴定量的增加吸光度也在不断地增加,将吸光度(A)与滴定量(V)进行拟合,拟合曲线见图 3,拟合方程为:

$$A = 0.04771 V + 0.00293, R = 0.9987$$

从拟合结果可以看出吸光度与滴定量之间呈线性相关,遵从朗博比尔定律,因此可以应用此拟合方程对其质量浓度进行反演。

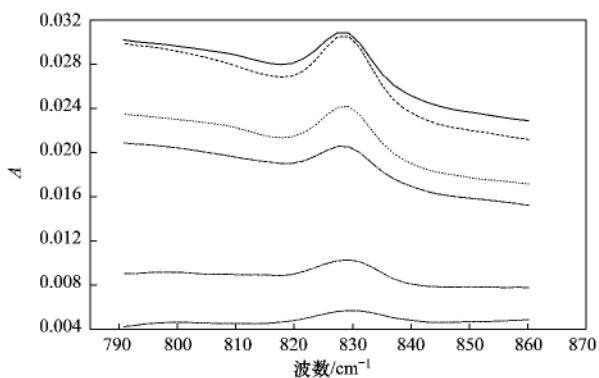


图 2 大气颗粒物水溶液的基片薄膜的傅里叶变换红外光谱图

Fig. 2 FTIR of substrate film of the aqueous solution of atmospheric particulates

2.3 NO₃⁻ 的标定结果

为了探讨背景底液对 NO₃⁻ 的吸收峰的影响,实验中称量了一定量的 NH₄NO₃ 溶解在颗粒物水溶液中,用同样的方法实验,将其基片薄膜红外谱图与空白膜水溶液做底液的 NH₄NO₃ 水溶液基片薄膜的红外谱图和大气颗粒物水溶液基片薄膜的红外谱图做了对比,结果如图 4 所示,图中实线代表大气颗粒物水溶液,点线代表大气颗粒物水溶液做底液的

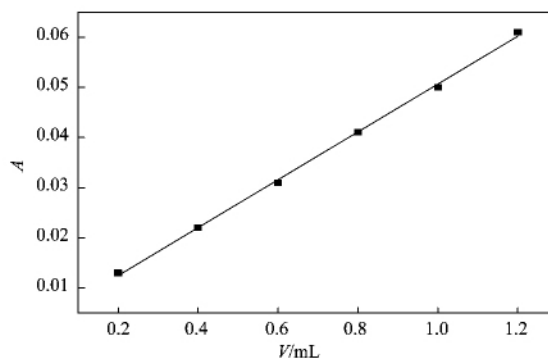


图 3 滴定量与吸光度的拟合曲线

Fig. 3 Fit curve of titer and absorbance

NH₄NO₃ 水溶液,破折线代表空白膜水溶液做底液的 NH₄NO₃ 水溶液.结果显示,三者的峰位和峰型基本保持一致,因此大气颗粒物水溶液中 NO₃⁻ 的质量浓度可以用 NH₄NO₃ 的 NO₃⁻ 的标定曲线来进行计算。

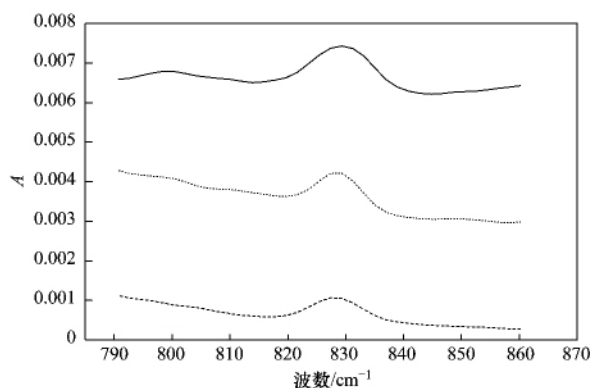


图 4 气溶胶和 NH₄NO₃ 的红外光谱图的比较

Fig. 4 Comparison of FTIR between aerosol and NH₄NO₃

将 NH₄NO₃ 的光谱图中 NO₃⁻ 吸收峰的吸光度(A)与滴定的 NO₃⁻ 质量(m)进行拟合,拟合曲线见图 5,拟合方程为:

$$A = 1.4083 m - 0.0003, R = 0.9948$$

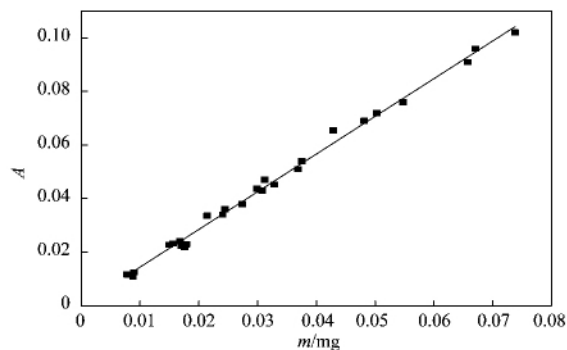


图 5 吸光度与质量的拟合曲线

Fig. 5 Fit curve of absorbance and mass

从拟合结果可以看出其吸光度与质量呈现很好的相关性,遵从朗博比尔定律,可以将其作为 NO_3^- 的标定曲线,其标定范围为 $7.82 \sim 73.78 \mu\text{g}$. 在标定曲线上反演出 1 mL 大气颗粒物水溶液中 NO_3^- 质量为 $36.17 \mu\text{g}$,在其标定范围内. 所以大气颗粒物采样膜中 NO_3^- 的总质量为 0.3617 mg ,即空气中 NO_3^- 的质量浓度为 $15.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 此种方法为以后直接连续测量大气颗粒物中 NO_3^- 的质量浓度提供了基础,简单快速.

2.4 合肥地区 2012-03-20 ~ 2012-04-20 期间大气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 的质量浓度

从以上数据中可以得知,当样品背景与测量条件一致时,其吸光度与质量呈线性相关,直接连续测量空气样品膜的红外光谱图,以上述空气样品膜的质量浓度为标准,计算出合肥地区为期一个月内的 NO_3^- 质量浓度的相对值,将其变化趋势作图,见图 6 其中的质量浓度值为 6 h 平均值. 从图 6 中可以看出 3 月的质量浓度高于 4 月的质量浓度,这可能是由于进入 4 月后温度升高,二次气溶胶中 NO_3^- 的质量浓度相对降低的缘故. 此地区一个月内的平均质量浓度为 $4.1713 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,质量浓度相对较低,这是因为此地区地处郊区,被水库环绕,周围植被较多,空气相对洁净,可能的污染来源为车辆的尾气排放、煤气的燃烧和二次颗粒物的迁移.

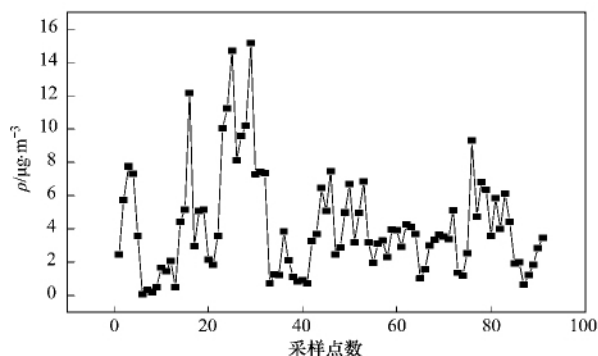


图 6 合肥地区 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 在一个月内的质量浓度变化

Fig. 6 Mass concentration of NO_3^- in $\text{PM}_{2.5}$ of Hefei area in a month

3 结论

(1) 本研究基于傅里叶变换红外光谱技术,采用液态制膜的制样方法,分析比较了 NH_4NO_3 中 NO_3^- 和颗粒物中 NO_3^- 的红外光谱图,结果表明两者基本一致.

(2) 在此基础上应用此方法测量了一系列不同量 NO_3^- 的红外光谱,将 NO_3^- 的质量与其吸光度进行拟合,相关性达到 0.9948 ,线性范围为 $7.82 \sim$

$73.78 \mu\text{g}$,实现了对大气颗粒物中 NO_3^- 的定标.

(3) 根据定标曲线计算出了采样膜上样品的质量,并反演出空气颗粒物中 NO_3^- 的质量浓度. 观测了合肥地区一个月内空气颗粒物中 NO_3^- 的质量浓度及变化趋势,4 月的质量浓度低于 3 月的质量浓度,平均质量浓度为 $4.1713 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

参考文献:

- [1] 贺克斌,杨复沫,段凤魁,等. 大气颗粒物与区域复合污染 [M]. 北京: 科学出版社, 2011. 1-23.
- [2] Tsai Y I, Cheng M T. Characterization of chemical species in atmospheric aerosols in a metropolitan basin [J]. Chemosphere, 2004, **54**(8): 1171-1181.
- [3] Tsai Y I, Kuo S C. $\text{PM}_{2.5}$ aerosol water content and chemical composition in a metropolitan and a coastal area in southern Taiwan [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(27): 4827-4839.
- [4] Verma S K, Deb M K. Nondestructive and rapid determination of nitrate in soil, dry deposits and aerosol samples using KBr-matrix with diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS) [J]. Analytica Chimica Acta, 2007, **582**(2): 382-389.
- [5] Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x [J]. Atmospheric Environment, 2000, **34**(12-14): 2063-2101.
- [6] Auger F, Gendron M C, Chamot C, et al. Responses of well-differentiated nasal epithelial cells exposed to particles: Role of the epithelium in airway inflammation [J]. Toxicology and Applied Pharmacology, 2006, **215**(3): 285-294.
- [7] Jonsson P, Bennet C, Eliasson I, et al. Suspended particulate matter and its relations to the urban climate in Dar es Salaam, Tanzania [J]. Atmospheric Environment, 2004, **38**(25): 4175-4181.
- [8] Shine K P, Forster P M D. The effect of human activity on radiative forcing of climate change: a review of recent developments [J]. Global and Planetary Change, 1999, **20**(4): 205-225.
- [9] Voisin D, Smith J N, Sakurai H, et al. Thermal desorption chemical ionization mass spectrometer for ultrafine particle chemical composition [J]. Aerosol Science and Technology, 2003, **37**(6): 471-475.
- [10] Slanina J, Ten Brink H M, Otjes R P, et al. The continuous analysis of nitrate and ammonium in aerosols by the steam jet aerosol collector (SJAC): extension and validation of the methodology [J]. Atmospheric Environment, 2001, **35**(13): 2319-2330.
- [11] Yang H, Yu J Z, HO S S H, et al. The chemical composition of inorganic and carbonaceous materials in $\text{PM}_{2.5}$ in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2005, **39**(20): 3735-3749.
- [12] Xia L L, Gao Y. Chemical composition and size distributions of coastal aerosols observed on the US East Coast [J]. Marine Chemistry, 2010, **119**(1-4): 77-90.
- [13] Timonen H, Aurela M, Carbone S, et al. High time-resolution

- chemical characterization of the water-soluble fraction of ambient aerosols with PILS-TOC-IC and AMS [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, **3**(4): 1063-1074.
- [14] 余学春, 贺克斌, 马永亮, 等. 气溶胶水溶性无机物及有机物的离子色谱测定[J]. *环境化学*, 2004, **23**(2): 218-222.
- [15] 徐宏辉. 北京及周边地区大气气溶胶的质量浓度和无机组成的特征及其来源研究[D]. 北京: 中国科学院大气物理研究所, 2007. 67-90.
- [16] Chen M L, Chen L T, Wang Y N, *et al.* Characteristics of acid aerosols in the geothermal area of metropolitan Taipei, Taiwan [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, **37**(15): 2061-2067.
- [17] Louie P K K, Watson J G, Chow J C, *et al.* Seasonal characteristics and regional transport of $PM_{2.5}$ in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(9): 1695-1710.
- [18] Cunningham P T, Johnson S A. Spectroscopic observation of acid sulfate in atmospheric particulate samples [J]. *Science*, 1976, **191**(4222): 77-79.
- [19] Chan Y C, Simpson R W, McTainsh G H, *et al.* Characterization of chemical species in $PM_{2.5}$ and PM_{10} aerosols in Brisbane, Australia [J]. *Atmospheric Environment*, 1997, **31**(22): 3773-3785.
- [20] Coury C, Dillner A M. A method to quantify organic functional groups and inorganic compounds in ambient aerosols using attenuated total reflectance FTIR spectroscopy and multivariate chemometric techniques [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**(23): 5923-5932.
- [21] Blando J D, Porcja R J, Turpin B J. Issues in the quantitation of functional groups by FTIR spectroscopic analysis of impactor-collected aerosol samples [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **35**(5): 899-908.
- [22] Rosenoern T, Schlenker J C, Martin S T. Hygroscopic growth of multicomponent aerosol particles influenced by several cycles of relative humidity [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, **112**(11): 2378-2385.
- [23] Tsai Y I, Kuo S C. Development of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy for the rapid characterization of aerosols [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**(10): 1781-1793.
- [24] 梁咏梅, 王美蓉, 孙庆瑞, 等. 大气气溶胶酸式硫酸盐的 FTIR 研究 [J]. *环境科学*, 1997, **18**(6): 9-12, 15.
- [25] Allen D T, Palen E J, Haimov M I, *et al.* Fourier transform infrared spectroscopy of aerosol collected in a low pressure impactor (LPI/FTIR): method development and field calibration [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1994, **21**(4): 325-342.