

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2012.03.006

## 利用 FTIR 对合肥地区气溶胶无机离子的研究

魏秀丽, 高闽光, 刘建国, 王 蓓, 徐亮, 童晶晶, 李 胜, 程巳阳

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

**摘 要:** 大气气溶胶是影响大气环境的主要污染物之一, 在大气污染过程中, 大气气溶胶粒子污染在其中占有重要的地位。通过 FTIR 系统检测合肥冬季气溶胶粒子中的无机离子成分, 表明合肥地区冬季气溶胶的源与气溶胶的粒径有关: 粒径小于  $2.5 \mu\text{m}$  的气溶胶细粒子, 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。

**关键词:** 气溶胶; FTIR; 无机离子

中图分类号: O657.3

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2012)03-0198-05

## Investigation of Inorganic Ions in Ambient Aerosols by FTIR in Hefei

WEI Xiu-li, GAO Min-guang, LIU Jian-guo, WANG Bei, XU Liang,  
TONG Jing-jing, LI Sheng, 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:** The aerosol is one of the major pollutant components in the atmosphere. And the aerosol has a significant impact in the process of air pollution. The component and distribution of inorganic ions detected by FTIR show that the ambient aerosols source is related to the diameters of aerosols in Hefei. In winter, when the diameters of aerosols are smaller than  $2.5 \mu\text{m}$ , the human activity is the main source, such as waste dumping, landfills and the exhaust gas from the vehicle. When the diameters are larger than  $2.5 \mu\text{m}$ , the ore is the main source.

**Key words:** aerosols; FTIR; inorganic ions

收稿日期: 2011-04-20; 修改日期: 2012-02-13

基金项目: 国家自然科学基金 (41105022、40905011)、中国科学院安徽光机所所长基金 (Y03AG11143) 资助

E-mail: xlwei@aiofm.ac.cn

## 1 引言

大气颗粒物是形成大气污染的重要污染物, 在我们许多城市已成为首要污染物。气溶胶对于大气能见度、大气辐射平衡和全球气候以及环境变迁等都有重要影响。2008~2012 年美国制定的空气质量研究计划中, 把大气气溶胶作为两大高风险监测物之一<sup>[1]</sup>。2011 年 12 月 5 日, 《环境空气质量标准》的二次征求意见稿提出, 在基本监控项目中增设 PM<sub>2.5</sub> 年均、日均浓度限值和臭氧 8 h 浓度限值。它们一方面通过对太阳光的吸收和散射改变地面的温度分布, 另一方面气溶胶不但是形成云的凝结核, 也是各种病毒和细菌的传输载体<sup>[2]</sup>。近年来大气气溶胶物理化学特性的研究引起了人们的广泛关注, 特别是对大气细粒子的研究。其中的无机盐类(例如硫酸盐、硝酸盐、铵盐)是大气气溶胶中最主要也是最有影响的成分之一<sup>[2-3]</sup>。

由于采样技术的限制, 国际上对大气气溶胶化学成分浓度的分析, 多采用离线分析方法, 耗时很长, 前期处理比较麻烦。2003 年 Viosin 等人利用热分解化学离子化质谱技术分析了超细粒子的化学成分含量<sup>[4]</sup>, 2006 年美国加利福尼亚大学的 Williams 等人将收集到的气溶胶热分解后, 通过 GC/MS-FID 技术分析了大气气溶胶有机成分的浓度<sup>[5]</sup>; 同年, Rattigan 等人通过高温把大气颗粒物的 N 和 S 氧化, 通过测量 NO<sub>x</sub> 和 SO<sub>2</sub> 浓度测量气溶胶 N 和 S 的含量<sup>[6]</sup>, 以上研究手段都具有自动化程度相对较高的优点, 虽然大大降低了分析的周期, 但测量之前需要对气溶胶进行激光分解或者热分解的预处理, 导致某些成份失活, 测量精度低<sup>[7]</sup>。2007 年美国科罗拉多 Murohy 使用高聚能激光对单个气溶胶粒子进行离子化, 技术中最后通过质谱对化学成分含量进行了测量分析<sup>[8]</sup>, 实现了气溶胶化学成分的快速检测, 但是单个粒子代表性差, 不适合外场实验。

傅里叶变换红外光谱 (Fourier transform in-

frared spectroscopy, FTIR) 是一种优良、非接触、实时测量技术。不需要对样品进行预处理, 理论上不仅可以避免采样过程带来的活性损失问题, 提高测量精度, 而且大幅度提高了分析速度, 目前利用 FTIR 研究大气气溶胶化学成份的研究人员<sup>[9-11]</sup> 在此方面的研究日益增多。

本文主要利用 FTIR 检测气溶胶中水溶性离子成分  $-\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , 以及它们和粒径间的关系, 为气溶胶成分的快速测量提供实验依据。

## 2 实验仪器

### 2.1 气溶胶收集装置

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 L/min, 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 20 天。

### 2.2 FTIR 光谱仪

光谱仪采用 Bruck 公司生产的傅立叶变换红外光谱仪, 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 1  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数是 64 次, 探测波段 400~5000  $\text{cm}^{-1}$ 。分析成分的基片是 ZnSe 晶片, 它作为红外光谱分析样品的载体(基片)原因有二: 1) ZnSe 晶片红外透过波段在 500~5000  $\text{cm}^{-1}$  之间; 2) ZnSe 晶片难溶于水, 且易用普通的有机溶剂清洗。

## 3 实验过程及结果分析

### 3.1 大气当中气溶胶样品的测量

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 10 mL 去离子水的样品瓶中, 超声萃取 90 min, 将所得液体转移至 ZnSe 晶片上, 放入烘箱, 40  $^{\circ}\text{C}$  烘 6 h。取出 ZnSe 晶片, 放入测量 FTIR 中, 进行测量。

### 3.2 结果讨论与分析

2006年12月15日~2007年1月4日在合肥市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10 m,采集时间20天。

由于实验中是把待测量的气溶胶化学成分溶于水,并且把水分蒸发掉,这样就避免了气溶胶粒子大小对测量结果的影响。表1给出了大气气溶胶粒子主要化学成分的特征吸收红外谱带总结。气溶胶中水溶性离子主要是  $\text{SO}_4^{2-}$ ,

$\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ , 观察波段主要是:  $\text{SO}_4^{2-}$  是  $1086\sim 1135\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{NO}_3^-$  是  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $1040\text{ cm}^{-1}$ ,  $1752\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{NH}_4^+$  是三个波段范围  $1400\sim 1445\text{ cm}^{-1}$ ,  $3020\sim 3052\text{ cm}^{-1}$ ,  $3170\sim 3210\text{ cm}^{-1}$ ;  $\text{SiO}_4^{4-}$  特征峰处于  $768\sim 796\text{ cm}^{-1}$ ,  $1035\text{ cm}^{-1}$ 。

由于我们做的主要是水溶性离子的光谱,气溶胶粒子半径对谱带位移和谱线形状影响很小。这样做的好处是,避免离子在气溶胶粒子中存在形式的不同而导致定量和定性分析的误差。

表1 气溶胶无机离子的红外特征峰吸收总结

Table 1 Summaries of infrared absorption bands of inorganic species in ambient aerosol

Chemical species	Center of identification bands( $\text{cm}^{-1}$ )
Sulfate( $\text{SO}_4^{2-}$ )	612~620, 1086~1135
Nitrate( $\text{NO}_3^-$ )	713, 825~835, 1040, 1318~1410, 1752
Ammonium( $\text{NH}_4^+$ )	1400~1445, 3020~3052, 3170~3210
Silicate ( $\text{SiO}_4^{4-}$ )	768~796, 1035

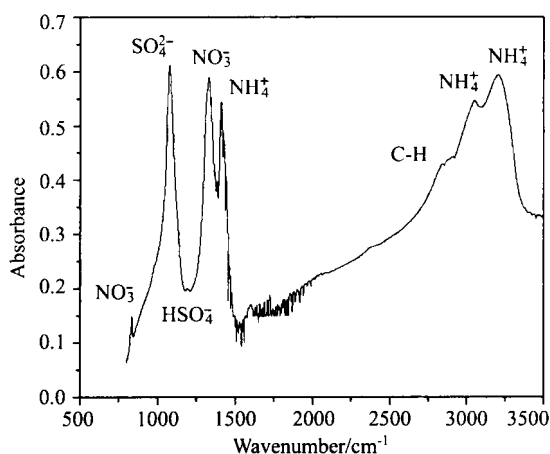


图1 PM2.5的FTIR光谱

Fig.1 FTIR spectrosocopy of PM2.5

图1是PM2.5的FTIR光谱图。从图上可以看出,  $1086\text{ cm}^{-1}$ 出现的强吸收峰,归属为  $\text{SO}_4^{2-}$ 的吸收峰;  $835\text{ cm}^{-1}$ 和  $1338\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰则归属为  $\text{NO}_3^-$ 的吸收峰,由图1还可以看出  $1338\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收强度远远大于  $835\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰的强度;  $1412\text{ cm}^{-1}$ ,  $3040\text{ cm}^{-1}$ 和  $3196\text{ cm}^{-1}$ 吸

收峰是  $\text{NH}_4^+$ 的特征峰。  $2853\text{ cm}^{-1}$ 和  $2920\text{ cm}^{-1}$ 分别是  $\text{CH}_2$ 的对称和非对称峰。遗憾的是  $1035\text{ cm}^{-1}$ 处  $\text{SiO}_4^{4-}$ 的吸收被  $\text{SO}_4^{2-}$ 的吸收覆盖了,所以不能从光谱图中看到。

图2给出了不同粒径气溶胶的红外光谱图,其中曲线a、b、c分别对应半径大于  $10\text{ }\mu\text{m}$ 、半径  $2.5\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、半径小于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 三种情况下气溶胶的FTIR光谱。在所有的气溶胶中都有  $\text{SO}_4^{2-}$ 的吸收峰出现,并且都很明显;而在粒径小于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的气溶胶细粒子中,  $1326\text{ cm}^{-1}$ 、 $1413\text{ cm}^{-1}$ ,  $3031\text{ cm}^{-1}$ 、 $3206\text{ cm}^{-1}$ 处的峰很明显;粒径大于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 的气溶胶粒子中几乎看不到存在。 $\text{NH}_4^+$ 的特征峰出现在  $1250\sim 1540\text{ cm}^{-1}$ 和  $1410\sim 1435\text{ cm}^{-1}$ 处。其准确的吸收频率依赖于阴离子的类型和混合比例<sup>[12]</sup>。 $\text{NH}_4^+$ 离子的高频吸收出现在  $2700\sim 3390\text{ cm}^{-1}$ 区域,峰值在  $3040\text{ cm}^{-1}$ 、 $3210\text{ cm}^{-1}$ 附近出现,我们获得的粒径在  $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下的气溶胶粒子的红外吸收谱图中,  $\text{NH}_4^+$ 粒子的吸收峰出现

在  $1412\text{ cm}^{-1}$ 、 $3040\text{ cm}^{-1}$ 、 $3196\text{ cm}^{-1}$  处,  $1413\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{NO}_3^-$  的峰, 这说明在测量中的气溶胶中  $\text{SO}_4^{2-}$  都普遍存在, 而  $\text{NO}_3^-$  主要存于在粒径小于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶细粒子中。结合标准气溶胶样品的谱图, 粒径小于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶细粒子中,  $\text{NH}_4^+$  以  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  两种形式存在。在粒径大于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶细粒子中  $\text{NH}_4^+$  主要以  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  的形式存在, 这些和文献 [13] 的报道一致。

而在粒径大于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶粒子的红外吸收谱图中,  $1036\text{ cm}^{-1}$  处有很强的吸收峰, 这归结为  $\text{SiO}_4^{4-}$  的吸收峰, Cunningham 等 [14] 曾指出  $\text{SiO}_4^{4-}$  在  $1035\text{ cm}^{-1}$  有强吸收, 而在  $780\text{ cm}^{-1}$  和  $800\text{ cm}^{-1}$  吸收很弱。在我们获得的三种不同粒径段的气溶胶的 FTIR 光谱图中, 粒径  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  以下的气溶胶吸收谱中几乎看不到  $\text{SiO}_4^{4-}$  在  $1035\text{ cm}^{-1}$  的吸收, 主要是  $\text{SO}_4^{2-}$  的强吸收的覆盖。而在粒径大于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶吸收谱中,  $1035\text{ cm}^{-1}$  可以看到很明显的  $\text{SiO}_4^{4-}$  吸收峰。

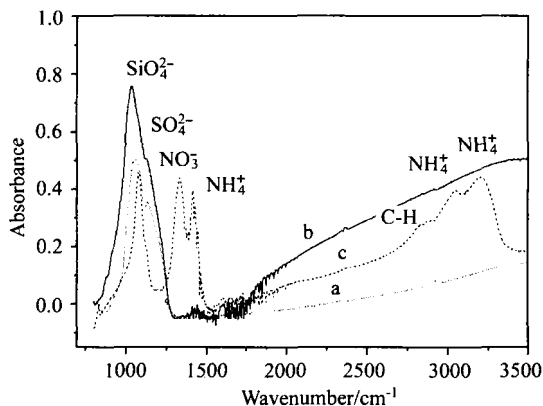


图 2 不同粒径气溶胶的 FTIR 光谱

Fig.2 FTIR spectroscoy of the aerosol

$\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  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 [13-15]。  $\text{SiO}_4^{4-}$  主要归结为气溶胶中大量的矿石成分。Blaco 和 McIntyre 早在 1972 年就确认石英和高岭石是气溶胶粗粒子中的主要物种 [15]。石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 吸收峰多出现在  $1090\text{ cm}^{-1}$  和  $730\text{ cm}^{-1}$

处, 而高岭石的吸收峰则出现在  $1010\text{ cm}^{-1}$  处。由此可见粒径大于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶中主要是矿石含量高, 也就是说合肥市粗粒子模态的气溶胶中矿石含量比较高。而粒径小于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶污染主要来自于化石燃料燃烧、机动车排放等人为污染排放源。

## 4 结 论

本文通过 FTIR 光谱方法研究分析了合肥地区气溶胶水溶性离子成分特性, 表明在合肥地区冬季气溶胶粒子中, 粒径小于  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶细粒子中, 主要成分是  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NH}_4^+$  等二次离子, 这些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  $2.5\text{ }\mu\text{m}$  的气溶胶中矿石含量比较高。FTIR 光谱分析方法对于分析大气气溶胶中  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  等水溶性离子, 是一种快速、简单、有效的分析方法。

## 参考文献:

- [1] Oh S, Andino J M. Effects of ammonium sulfate aerosols on the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**(18): 2901-2908.
- [2] Zhao Deshan, Tang Dagang, Zhou Zhou, et al. Study on aerodynamic size distribution of atmospheric aerosols in winter in Beijing [J]. *Chinese Journal of Atmospheric Sciences*, 1988, **12**(2): 140-146(in Chinese).
- [3] Kleindienst T E, Smith D F, Li W, et al. Secondary organic aerosol formation from the oxidation of aromatic hydrocarbons in the presence of dry submicron ammonium sulfate aerosol [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, **33**(22): 3669-3681.

- [4] 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.
- [5] Williams B J, Goldstein A H, Kreisberg N M, *et al.* An *in-situ* instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: thermal desorption aerosol GC/MS-FID(TAG) [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2006, **40**(8): 627-638.
- [6] Rattigan O V, Hogrefe O, Felton H D, *et al.* Multi-year urban and rural semi-continuous PM<sub>2.5</sub> sulfate and nitrate measurements in New York state: evaluation and comparison with filter based measurements [J]. *Atmospheric Environment*, 2006, **40**: S192-S205.
- [7] Laj P, Klausen J, Bilde M, *et al.* Measuring atmospheric composition change [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**(33): 5351-5414.
- [8] Murphy D M. The design of single particle laser mass spectrometers [J]. *Mass Spectrometry Reviews*, 2007, **26**(2): 150-165.
- [9] 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.
- [10] Blando J D, Porcja R J, Turpin B J. Issues in the quantification of functional groups by FTIR spectroscopic analysis of impactor-collected aerosol samples [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2001, **35**(5): 899-908.
- [11] Hopey J A, Fuller K A, Krishnaswamy V, *et al.* FTIR spectroscopy of size-segregated aerosol deposits on foil substrates [J]. *Applied Optics*. 2008, **47**(13): 2266-2274.
- [12] Palen E J. *Infrared Spectroscopy of Size Resolved Fine Aerosol* [D]. Los Angeles: Doctorial Dissertation of University of California, 1991.
- [13] 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.
- [14] Cunningham P T, Johnson S A, Yang R T. Variations in chemistry of airborne particulate material with particle size and time [J]. *Environment Science Technology*, 1974, **8**(2): 131-135.
- [15] Blando J D, Porcja R J, Li T-H, *et al.* Secondary formation and the Smoky Mountain organic aerosol: an examination of aerosol polarity and functional group composition during SEAVS [J]. *Environmental Science and Technology*, 1998, **32**(5): 604-613.

作者简介: 魏秀丽 (1978-), 女, 河南安阳人, 硕士, 主要从事大气污染物的环境光学监测研究工作。