

离子色谱法对气溶胶中水溶性离子的 分析和应用研究进展

张宁

(甘肃省环境监测中心站 730030)

摘要: 结合近十多年来我国在气溶胶水溶性离子方面的研究状况, 分别对气溶胶水溶性离子基本特征、分布状况; 离子色谱法对气溶胶水溶性阴、阳离子的分析方法; 气溶胶水溶性离子与主要大气污染物之间的关系; 气溶胶中水溶性离子与大气降水化学组成之间的关系; 大气降尘和沙尘暴(沙尘气溶胶)的水溶性离子等有关的研究状况作了回顾、综述和展望。

关键词: 离子色谱; 气溶胶; 水溶性离子; 沙尘暴水溶性离子; 降水化学组成。

气溶胶是大气环境中组成最复杂、危害较大的污染物之一。对其基本特征研究一直是大气物理研究的重要课题。对大气气溶胶的研究可以归纳为气溶胶的基本特征、气溶胶的气候效应、沙尘暴(有资料称其为沙尘气溶胶)的环境健康效应等4个主要方面。近年来, 随着研究资料的不断积累和手段的不断进步, 其内容也在不断拓展。气溶胶粒子是指悬浮在大气中直径 $10^{-3} \sim 10 \mu\text{m}$ 的固体或液体粒子。气溶胶粒子的自然来源主要有海洋、土壤和生物圈以及火山等。人为源主要有工业化以来, 人类活动直接向大气排放的大量燃烧粒子。气溶胶对气候变化、云的形成、能见度的改变、大气微量成分的循环以及人类健康有着重要影响。

对大气气溶胶, 按组分可分为有机和无机两大类。按照粒径大小划分可分为 TSP、 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{1.0}$ 的不同范围。小于 $10 \mu\text{m}$ 的固体或液体粒子被称为可吸入气溶胶, 可吸入气溶胶严重影响空气质量和人体健康, 目前已越来越引起人们的关注。我国环境科技工作者, 近年来在大气气溶胶研究方面, 包括对大气气溶胶的直接采样分析、化学组成和元素富集特征分析^[1, 2]、大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力研究^[3]、气溶胶单颗粒分析研究^[4, 5]、可吸入颗粒物与健康效应机制研究^[6, 7]、气溶胶的粒度分布特征研究^[8, 9]、大气气溶胶中多环芳烃的分析与研究^[10]、以及颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布的研究等方面^[11]已取得了许多进展。

离子色谱(IC)是高效液相色谱(HPLC)的一种, 也是70年代中期发展起来的一项新的液相色谱技术, 目前已成为分析化学领域中发展最快的分析方法之一^[12]。离子色谱对分析化学的突出贡献是对阴离子的分析, IC目前已成为分析阴离子的首选方法。IC技术它具有操作简单、快速、选择性好、以及灵敏度较高、能同时测定多组分的优点, 因而在环境化学、生命科学、能源、电力、半导体和自来水工业等方面得到了广泛应用。在这其中约有1/3是应用在环境科学方面。除此之外, IC技术目前也开始在食品分析领域^[13]、离子色谱-质谱联用技术应用中有了新的发展和应用研究^[14]。

本文结合近年来, 离子色谱在我国气溶胶水溶性离子方面的研究发展和现状, 分别对气溶胶水溶性离子基本特征; 离子色谱法对气溶胶水溶性阴、阳离子的分析方法; 气溶胶水溶性离子与主要大气污染物之间的关系; 气溶胶中水溶性离子与大气降水化学组成之间的关系; 大气降尘和沙尘暴的水溶性离子等有关的应用研究内容做一回顾、综述和展望。

1 对气溶胶中水溶性离子的分析和研究

对大气气溶胶中水溶性离子的分析和研究,一直是大气科学和环境科学的前沿问题之一。气溶胶在大气中停留时,由核模态粒子通过凝结、聚合、黏附等过程而形成的,它吸附了空气中的各种气态和固态污染物。从危害人体健康的角度讲,粒径大于 $2\mu\text{m}$ 的粒子主要沉积在人体的鼻腔和咽喉处,而小于 $2\mu\text{m}$ 的粒子则大部分沉积在支气管和肺泡中。由于它是水溶性的,因此,也更加引起我们的关注。

在受污染的城市空气中,气溶胶粒子内含有多种污染元素。通过分析其中的水溶性化学组分及其变化,可以直接评价城市空气污染的状况及相关污染物的来源,以及对人体健康的危害,都具有十分重要的意义。齐文启认为^[15]大气颗粒物(TSP)中的水溶性成份易溶于雨水,它随着降水在陆地环境中迁移而进入生物体,会对生态环境及人体健康产生影响,因此分析测定的必要性较大。

作者于1992年开始将离子色谱方法,应用于对气溶胶样品中水溶性离子的分析和研究^[16-19]。同时还对兰州市区大气颗粒物中水溶性离子的化学组成和分布特征进行了研究^[20, 21]。气溶胶中的水溶性离子构成复杂,通过对兰州市区气溶胶中的水溶性离子的测定,共检出 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_3^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等11种阴、阳离子。离子浓度含量最高的分别是 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Na^+ 等离子。 SO_4^{2-} 在阴离子总和与阳离子总和中($\Sigma[-]+\Sigma[+]$)和阴离子总和中($\Sigma[-]$)中分别占到31.4%和64.5%。年均浓度为 $10.72\mu\text{g}/\text{m}^3$; Ca^{2+} 在 $\Sigma[-]+\Sigma[+]$ 和阳离子总和中($\Sigma[+]$)中分别占27.8%和54.0%,年均浓度为 $3.96\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

由兰州市区气溶胶水溶物的测定结果也可看出,大多数水溶性离子与 SO_2 、 NO_x 、TSP等大气污染物之间有相似的季节变化规律。

大气中的颗粒物可以吸附 SO_2 ,并成为富集和传递 SO_2 的载体,被吸附的 SO_2 也会与颗粒物发生化学反应,甚至会被催化氧化最后形成硫酸盐。这一非均相反应过程常常与颗粒的特性、环境条件等因素有关。Libertic曾提出并认为颗粒物与 SO_2 相互作用分为两个阶段进行:第一阶段为颗粒物吸附 SO_2 ,第二阶段为被吸附的 SO_2 进一步氧化形成硫酸盐,其中第一阶段进行的较快^[22]。

由于 SO_2 可以吸附在气溶胶上,当遇到降水时受雨水淋洗作用,其中的水溶性的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 等离子就会改变雨水的酸碱度和化学组成。兰州市区大气气溶胶中的水溶性离子,由于受大气中 SO_2 浓度的影响,二者的季节变化有较好的一致性规律它们之间的关系还可以用以下方程式来表示:

$$[\text{SO}_2]=0.0046[\text{SO}_4^{2-}]+0.0352$$

对兰州市气溶胶中水溶性离子季节变化受大气污染状况的影响而发生变化。其中 SO_4^{2-} 离子与大气中 SO_2 浓度有相似的季节变化规律。同时所测气溶胶质量浓度与它的水溶性离子间有极显著的相关关系,其水溶物的污染状况符合当地煤烟型大气污染特征。

吴兑^[23]曾通过对华南地区大气气溶胶质量谱与水溶性成分谱分布的初步研究认为:在工业城市中粗粒态粒子显著多于清洁地区,工业城市气溶胶水溶性成分中的 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 显著高于清洁地区,而 Cl^- 有明显损耗。他还对南海腹地岛屿和华南大陆清洁测点作了对比观测,认为海岛与海岸气溶胶中水溶性成分以 SO_4^{2-} 、 Cl^- 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 为含量比重最大的离子成分;与华南大陆测点相比 Cl^- 、 Na^+ 比重显著增加而 NH_4^+ 的含量比重有所下降。栗欣^[24]使用KB-120型大气颗粒采样器采样,离子色谱法分析其中水溶性无机阴离子组分。结果表明,北京市燕山石油化工区大气颗粒物中水溶性离子浓度随季节变化显著,夏季和平均浓度分别为 $9.40\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $28.22\mu\text{g}/\text{m}^3$;秋季分别为 $4.12\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $3.80\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。谢能泳^[25]使用HPI C-A s-4 A离子色谱分离柱及A F S-2纤维抑制双柱系

统,使用 Na_2CO_3 - NaHCO_3 双组份为淋洗液。分析了大气总悬浮颗粒物和粉煤灰陶粒试样中可溶性阴离子。 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 回收率分别为93.90%、101.90%。敖雪桔^[26]、王岚^[27]等使用HIC-6A离子色谱仪,分析了大气总悬浮微粒中的阴离子,并对滤膜、提取方法及提取液进行了讨论。认为离子色谱法是测定大气总悬浮微粒中阴离子的一种理想测定方法。钱飞中^[28]采用对大气TSP样品经纯水浸泡、超声提取后过滤的方法,再用离子色谱法对滤液中的阴、阳离子进行测定。其加标回收率和相对标准偏差均符合质量控制要求,方法简便、准确、可行。温天雪^[29]通过对中国台北大气气溶胶中的可溶性阴离子的浓度变化,并利用后推气流轨迹模型结合离子质量分数和离子间相关性分析,研究了不同长距离输送过程对中国台北大气污染的影响。研究结果表明中国台北大气气溶胶中可溶性阴离子主要由 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 组成,其中 SO_4^{2-} 占可溶性阴离子质量浓度的60%~90%, NO_3^- 次之,占9%~22%,两者具有较强同源性; Cl^- 和 NO_2^- 所占比例较小, NO_2^- 浓度不容忽视。陈克军^[30]使用离子色谱法分析了重庆市工业区(九龙坡)、商住区(渝中区)和清洁对照区(北碚区)的总悬浮颗粒物中9种水溶性离子组分。结果显示:各离子年均值浓度顺序为: $[\text{SO}_4^{2-}] > [\text{NO}_3^-] > [\text{Cl}^-] > [\text{F}^-] > [\text{Ca}^{2+}] > [\text{NH}_4^+] > [\text{K}^+] > [\text{Na}^+] > [\text{Mg}^{2+}]$ 。 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 等离子的浓度季节变化规律相似,春季和秋季高于夏季和冬季。陈永桥^[31]利用离子色谱分析了北京市两个区域气溶胶样品中的水溶性无机离子组分。发现城乡结合带采集的气溶胶中的水溶性离子浓度比郊区高。两地水溶性离子浓度有明显的季节变化趋势, SO_4^{2-} 浓度冬季最高,而夏季许多离子浓度普遍较低, NO_3^- 质量中值直径随季节变化有明显的不同。 Na^+ 浓度受地表植被影响较大,两地 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 K^+ 四种离子间的相关系数很好,可能是因为这些离子的来源相似。黄卓尔^[32]研究了爱尔兰西海岸国际海洋大气研究站夏季(2002年8月12~22日)大西洋气团颗粒物中水溶性无机离子的含量与其粒径关系。认为海盐成分 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 含量在粗颗粒物中随粒径呈双峰分布(0.8~30 μm),但 Ca^{2+} 和 K^+ 受陆域源影响,在亚微米颗粒区间出现另一分布峰(0.1~0.8 μm)。陈永桥^[33]利用IC技术分析了北京市大气气溶胶中的水溶性无机离子。结果表明,北京城乡结合部TSP中水溶性离子的年均浓度为54.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 4种组分占总离子浓度的85%。TSP中总离子浓度冬季最高、夏季最低。 K^+ 浓度夏季最高, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 秋季浓度明显比其他季节高。 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的浓度变化趋势相似。大气气溶胶中水溶性离子的粒径分布各不相同 F^- 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 呈粗模态分布, NH_4^+ 是细模态分布,其余离子呈双模态分布。宋燕^[34]利用IC技术对北京 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中的水溶性阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-})进行了分析测定,并讨论了它们的分布、浓度变化和来源。 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 离子的总质量分别占 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 总量的18.2%和24.2%,是大气颗粒物的重要组成部分。其中 F^- 主要存在于 PM_{10} 的粗颗粒中,而 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 则主要在细颗粒中富集。 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Cl^- 在总氯中所占的比例分别达到了49.5%和40.3%,并与总氯具有非常好的相关性。 Cl^- 在大气中明显富集,其主要的人为来源为煤的燃烧。 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 具有比较好的相关性,进入冬季采暖期之后浓度升高。在 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NO_3^- 与 SO_4^{2-} 的质量之比分别在0.1~0.6和0.1~0.5之间,说明燃煤对它们的贡献要大于汽车尾气。

2 对大气降尘、沙尘暴尘中水溶性离子的分析和研究

中国是东亚沙尘暴的主要源区之一,其主要来源于沙漠和干旱地区的风蚀及随风扬起的过过程。每年春季大量沙尘暴会随沙尘暴天气进入到大气中,并且在适宜的大气环流背景下输送到上千公里以外的人口密集地区,从而危及和影响人类赖以生存的自然环境。据估计,全球每年进入大气的沙尘气溶胶达 $10^8 \sim 10^9 \text{ t}$,几乎占了对流层气溶胶总量的一半。沙尘气溶胶进入大气,不仅对

源地,而且通过大气输送对下游广大地区的生态系统、大气环境等都产生很大影响。沙尘气溶胶的大量存在还可能改变沙尘源区下游大气气溶胶及云和降水的物理化学特性。沙尘气溶胶对中国北方酸雨的中和作用、对硫酸盐气溶胶的形成及其谱分布以及对海洋中微量成分循环过程的影响,已成为科学界广泛关注的问题。目前,我国在大气自然降尘和沙尘暴中水溶性离子的分析和研究开展的较少。

笔者曾在沙尘暴对甘肃大气背景值的影响及遥感技术应用研究中^[36],使用离子色谱法对大气自然降尘中的化学组成、粒度分布、水溶性阴离子和阳离子^[36, 37];沙尘暴的化学组成、粒度分布状况等进行了分析和研究。^[38, 39]

通过对兰州城区自然降尘样品连续一年取样观测,分别使用仪器中子活化法和离子色谱法对其中的38种元素和8种水溶性阴离子的测定,初步探明了大气自然降尘的化学组成、水溶性离子浓度、元素浓度分布状况及季节变化规律。中子活化法所测定的元素有Al、As、Au、Br、Ca、Ce、Co、Cr、Cs、Cl、Dy、Eu、Fe、Hf、In、Ir、K、La、Mg、Mn、Na、Nd、Ni、Rb、Sb、Sc、Se、Sm、Ta、Tb、Th、Ti、Tm、U、V、W、Yb、Zn等38种元素。离子色谱仪器为ZIC-II型离子色谱仪、YSA阴离子交换柱和XYZ-1型电抑制器。在一年中大多数元素变化不大,但有些元素的浓度在一年内的变化很大。如夏秋季节自然降尘中Sb的含量高于冬春季节,这主要是因为Sb主要来源于汽车尾气,虽然一年内的排放速率比较平稳,但夏秋季节降尘的沉降速率小,Sb浓度相应增大。As主要来源于燃煤,所以采暖期降尘中的含量高于非采暖期。V主要来源于土壤,在11月到4月间的自然降尘中含量高于其它月份,主要是受到这期间风沙大的影响。显然 SO_4^{2-} 主要来源于燃煤释放的 SO_2 ,但 SO_2 经氧化才能生成 SO_3 。采暖期燃煤量大, SO_2 释放量也大,但 SO_2 转化 SO_3 的速率小;非采暖期 SO_2 释放量小,但大气气温高,转化快。由于降尘中 SO_4^{2-} 的含量变化同时受这两个因素的影响所以变化规律不太明显。 NO_3^- 主要来源于汽车尾气,夏季降尘中含量较高,可能也是由于夏季气温高,更有利于排出的NO和 NO_2 向 NO_3^- 的转化。另外, F^- 含量最大值出现在冬季,而 Cl^- 含量最大值则出现在3、4月份,可能是受工业生产和气候综合影响的结果。

刘明哲^[40]对中国西北沙尘源区与日本沉降区的大气气溶胶粒子理化特征进行了对比研究。在沙尘沉降区日本,当浮尘期时气溶胶粒子有地面沙尘和工业排放物两个来源,形成双峰型分布,当非浮尘期时气溶胶粒子主要以工业排放来源为主,在 $<2.1\mu\text{m}$ 细粒径范围形成一个峰值。水溶性成分也不相同,沙尘源区粒子以 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 Cl^- 等沙尘来源离子为主,在 $(3.3\sim 4.7)\mu\text{m}$ 形成浓度峰值;沙尘沉降区以 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 等工业来源离子为主,在 $(0.65\sim 1.0)1\mu\text{m}$ 形成峰值。在日本即使是当浮尘时期,大气中的气溶胶粒子浓度也远远比不上沙尘源区沙尘暴发生时的大气气溶胶浓度。这说明能够到达日本沉降区的气溶胶粒子只是沙尘源区大气气溶胶中的很少一部分。

3 气溶胶中水溶性离子与降水化学组成的关系研究

气溶胶中富集了各种污染物,其中的水溶性离子在遇到降水时可影响或改变降水的化学组成。胡敏^[41]为了解北京降水的化学组成特征,于2003年(5~11)月间采集了23场北京降水样品,进行了pH值、电导率、水溶性阴阳离子和有机酸的测定。结果表明,降水pH平均值为6.18呈中性;电导率平均值为 $52.23\mu\text{S}/\text{cm}$,表明大气污染显著; SO_4^{2-} 、 NO_3^- 是含量最高的阴离子,平均浓度依次为 $521\mu\text{eg}/\text{L}$ 和 $174\mu\text{eq}/\text{L}$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-$ 物质的质量浓度比的平均值为3:1,比1994年下降了15%; NH_4^+ 和 Ca^{2+} 是含量最高的阳离子,平均浓度依次为 $376\mu\text{eg}/\text{L}$ 和 $397\mu\text{eg}/\text{L}$;甲酸、乙酸和草酸是主要的

水溶性有机酸,平均浓度依次为(4.62、4.60和1.17) $\mu\text{eg/L}$,占阴离子总浓度的2%。

笔者在对甘肃陇南地区酸雨时空分布特征的研究中^[42],使用离子色谱法完成了对降水中8种阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-})和5种阳离子(Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}),以及2种有机酸(HCOO^- 和 CH_3COO^-)离子的测定分析工作^[43、44],完成了对兰州市大气降水中有有机酸的分析和研究^[45-47]。同时还对大气颗粒物和可溶性离子及其降水中元素组成的关系^[48]以及大气中气态酸、总酸样品中无机阴离子的测定方法进行了研究^[49]。

在对兰州市全年采集的106个降水样品和8个降雪样品进行了无机阴离子和阳离子以及有机酸的测定分析^[44]。首次对pH、电导、降水量、雨强、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 Br^- 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等参数间的相关作了矩阵分析,用直线回归分析方程进行相关性统计,用t检验法对它们的相关系数进行了显著性检验。从分析结果看出,在153组相关对中有62.74%呈极显著相关关系,有8.49%呈显著相关关系。这二种相关状况占到总量的71.23%。其余则为无相关关系。在参加统计的18种参数中 $\Sigma[-]+\Sigma[+]$ 的相关性最好,它分别与94.1%的离子和参数间有相关关系,其次是 $\Sigma[-]$ 、 $\Sigma[+]$ 、 F^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} 离子,它们分别占94.1%、94.1%、88.2%、88.2%和82.3%。 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 SO_3^{2-} 等阴、阳离子的相关性次之,在(76.5~47.0)%之间。

笔者使用离子色谱法对兰州市区降水(雨、雪)中的有机酸测定的测定结果,有机酸的平均浓度为1.68 mg/L,占 $\Sigma[-]+\Sigma[+]$ 的2.50%,占 $\Sigma[-]$ 的6.88%。通过测定发现兰州市区降水(雨、雪)中普遍含有有机酸(甲、乙酸),它们的存在对降水酸度有一定贡献。加测有机酸后可使4.8%样品中的阴、阳离子平衡状况得到改善,平衡数由原来的23.8%提高到28.6%,但不平衡的现象仍然存在。根据兰州市区冬、夏季降水中有有机酸的测定结果和该地区的地形、植被及工业污染状况,可以初步认定降水中的有机酸主要来自于人为源。

对大气颗粒物质量浓度、颗粒物水溶性离子及其与降水中元素组成的关系进行的研究和讨论结果显示:兰州地区大气颗粒物的水溶性离子中,离子浓度在 $\Sigma[-]+\Sigma[+]$ 中占比例最高的分别是 SO_4^{2-} (31.4%)和 Ca^{2+} (27.8%),二者之和已接近60%,构成了兰州市大气颗粒物水溶物的“硫酸—钙”型污染特征。 Ca^{2+} 离子在一年四季中无明显的变化,表明颗粒物中的 Ca^{2+} 离子主要来自于自然源。大气颗粒物的质量浓度与其主要水溶物间有密切的依存关系。大气颗粒物水溶性 Ca^{2+} 离子与降水中 Ca^{2+} 离子的季节变化状况相比,降水中 Ca^{2+} 离子的浓度值在四个季节里有明显不同。春季(4月份)约高出其它季节一个数量级。

郭岩^[50]用离子色谱法测定了酸雨中的 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子,并同时用原子吸收分光光度法进行了对比实验。结果表明,利用离子色谱法测定阳离子,方法简便、快捷,能一次同时测定多种离子,测定结果和原子吸收法相符。

4 结论

通过对气溶胶中水溶性离子的测定和研究,可以看到气溶胶中的水溶性离子构成复杂,在被测的13种气溶胶水溶性离子中,可检出 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 SO_3^{2-} 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等11种阴、阳离子。离子浓度含量最高的分别是 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 F^- 、 Na^+ 等;通过对气溶胶水溶性离子与主要大气污染物之间的关系研究,可以找到大气颗粒物的质量浓度与其主要水溶物间有密切的依存关系的证据;气溶胶中水溶性离子与大气降水化学组成之间的相关关系中,被测离子浓度在 $\Sigma[-]+\Sigma[+]$ 中所占比例最高的,分别是 SO_4^{2-} (31.4%)和 Ca^{2+} (27.8%),二者之和已接近60%,构

成了气溶胶水溶物的“硫酸-钙”型污染特征。另外,在沙尘暴尘的水溶性离子研究方面,已成为中国气溶胶研究中最有特色的部分。

通过十多年来的努力,我国环境科技工作者使用IC法,在气溶胶中水溶性离子的研究方面已取得许多研究成果。目前,在使用离子色谱法对气溶胶水溶性离子的测定方面,已形成了较成熟的分析方法,有关部门也正在着手建立国家标准分析方法。使用IC分析技术完成对城市气溶胶中水溶性阴、阳离子的分析、研究以及应用于酸雨研究的报告越来越多。从危害人体健康的角度讲,小于 $2\mu\text{m}$ 的可吸入气溶胶的粒子进入人体后,大部分都沉积在支气管和肺泡中。这些携带有许多有毒有害物质的粒子,尤其是可水溶的离子对人体健康的危害和影响,也将会引起更多医学科技工作者的关注。

参考文献

- [1] 滕恩江, 胡伟, 吴国平, 魏复盛. 中国四城市空气中粗细颗粒物元素组成特征[J]. 中国环境科学, 1999, (3).
- [2] 魏群, 张宁, 王建英, 李抗美. 兰州市城区大气总悬浮微粒污染状况及元素富集特征研究[J]. 中国环境科学 1988年6期8卷: 10-17
- [3] 王玮, 汤大钢, 张孟衡. 大气气溶胶酸度和酸化缓冲能力的分析[J]. 中国环境监测, 1993, (3).
- [4] 邵龙义, 杨书申, 李卫军, 肖正辉, 陈江峰. 大气颗粒物分析方法的应用现状及展望[J]. 古地理学报 2005.7(4) 535-548
- [5] 邵龙义, 时宗波, 黄勤. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究[J]. 环境保护, 2000, (1).
- [6] 李金娟, 邵龙义, 杨书申. 可吸入颗粒物的健康效应机制[J]. 环境与健康杂志. 2006年02期
- [7] 钱孝琳, 阚海东. 大气颗粒物污染对心血管系统影响的流行病学研究进展[J]. 中华流行病学杂志. 2005年12期
- [8] 张宁, 魏群. 兰州市城区大气飘尘粒度分布状况[J]. 环境研究与监测 1988年2期: 35-38
- [9] 邵龙义, 时宗波. 北京西城区与城区对照点夏季大气 PM_{10} 的微观特性及粒度分布[J]. 环境科学 2003 24(5): 11-16
- [10] 陆展刚, 李春雷, 陈立民. 大气中多环芳烃气固相分配与颗粒物粒径的关系[J]. 中国环境科学. 2006; 26(2): 153-156
- [11] 胡敏, 赵云良, 何凌燕, 黄晓锋, 唐孝炎, 姚小红, 陈泽强. 北京冬、夏季颗粒物及其离子成分质量浓度谱分布[J]. 环境科学 2005年第26卷第4期
- [12] 牟世芬. 离子色谱新进展[J]. 环境化学 2001年第20卷第1期
- [13] 陈青川, 牟世芬. 离子色谱法在食品分析中的最新应用[J]. 色谱 2000年第18卷第2期
- [14] 刘勇建, 牟世芬. 离子色谱-质谱联用技术在饮用水分析中的应用[J]. 环境化学 2003年第22卷第2期
- [15] 齐文启, 陈光, 孙宗光, 席俊清, 王强. 大气颗粒物监测分析及今后研究课题[J]. 中国环境监测 2003 19(1)
- [16] 张宁. 无机阴离子的离子色谱分析[J]. 环境研究与监测 1990年4期 p4
- [17] 张宁. 离子色谱法同时测定环境样品中多种阴离子[J]. 分析化学 21卷1993年5期
- [18] 张宁. 大气样品中阳离子的离子色谱法测定[J]. 上海环境科学 11卷1992年12期
- [19] 张宁. 离子色谱法对TSP样品中水溶性无机离子的测定方法研究[J]. 甘肃环境研究与监测 6卷1993年3期
- [20] 张宁, 吴仁铭. 兰州市大气颗粒物中水溶性离子研究[J]. 环境化学 13卷1994年5期
- [21] 张宁, 魏群. 大气TSP中水溶性离子化学组成和分布特征研究[J]. 干旱环境监测 1992年2期
- [22] Liberti A et al., 1978. Adsorption and Oxidation of Sulfur Dioxide on Particles. 12(1/3) 1 255-261
- [23] 吴兑, 陈位超, 常业谛, 项培英, 毛节泰, 秦瑜. 华南地区大气气溶胶质量谱与水溶性成分谱分布的初步研究[J]. 热带气象学报 1994年01期
- [24] 栗欣, 郭花捷, 陈淑芬, 钟文燕. 北京市燕山地区大气颗粒物中 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 浓度变化规律及其与 O_3 的关系[J]. 环境科学, 1995, (5).
- [25] 谢能泳, 刘延湘, 华秋月, 夏燕, 付厚墩. 离子色谱法测定固体颗粒中可溶性阴离子[J]. 分析实验室, 1999年04期
- [26] 戴雪桔, 孙宏, 张泽, 郭音都. 离子色谱法测定大气总悬浮微粒中的阴离子[J]. 黑龙江环境通报, 2000, (01)
- [27] 王岚, 李中宇, 王栋春. 离子色谱法测定阴离子的研究[J]. 黑龙江环境通报, 2000, (04)
- [28] 钱飞中, 李应群. 离子色谱法测定TSP中的水溶性离子[J]. 化学分析计量, 2002, (02)

- [29] 温天雪, 王跃思, 何新星. 中国台北大气气溶胶中可溶性阴离子观测个例研究[J]. 中国科学院研究生院学报, 2006, (1).
- [30] 陈克军, 陈刚才, 王定勇, 孟小星, 陶俊, 姜文华. 重庆市大气 TSP 特征分析[J]. 重庆环境科学, 2003, (4).
- [31] 陈永桥, 张逸, 王章玮, 张晓山. 北京市不同区域大气气溶胶粒子中水溶性离子的特征[J]. 环境化学, 2004, (06)
- [32] 黄卓尔, Roy M Harrison, 殷建新. 爱尔兰海岸夏季空气颗粒物水溶性离子粒径分布研究[J]. 海洋环境科学, 2005, (04)
- [33] 陈永桥, 张逸, 张晓山. 北京城乡结合部气溶胶中水溶性离子粒径分布和季节变化. [J]. 生态学报, 2005, (12)
- [34] 宋燕, 徐殿斗, 柴之芳. 北京大气颗粒物 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中水溶性阴离子的组成及特征 [J]. 分析实验室, 2006, (2).
- [35] 张宁, 倾继祖, 黄维, 常兆丰, 杨兰芳, 康颖琦, 倪童, 刘晓文. 沙尘暴对甘肃大气背景值的影响及遥感技术应用研究[J]. 甘肃环境研究与监测 1997年3期10卷
- [36] 李春生, 柴之芳, 张宁, 侯小琳, 黄维, 毛雪瑛. 兰州城区某地自然降尘特性及其变化规律[J]. 核技术 1997年12期20卷
- [37] 张宁, 牛耘, 李春生. 兰州市大气降尘沉积物的粒度分布特征研究[J]. 干旱环境监测 1998年1期12卷
- [38] 张宁, 陆荫, 李春生, 陆纯丰. 沙尘暴降尘的化学组成和粒径分布特征[J]. 甘肃环境研究与监测 1998年1期11卷
- [39] 张宁, 张武平, 张荫. 沙尘暴降尘对甘肃大气环境背景值的影响研究[J]. 《环境科学研究》2005年5期18卷: 6~10
- [40] 刘明哲, 魏文寿, 周宏飞, Sadayo Yabuki. 中国西北沙尘源区与日本沉降区大气气溶胶粒子理化特征及对比[J]. 中国沙漠, 2003,
- [41] 胡敏, 张静, 吴志军. 北京降水化学组成特征及其对大气颗粒物的去除作用[J]. 中国科学 B 辑, 编辑部邮箱 2005年02期
- [42] 张宁, 杨建勇, 李晓红, 刘东, 王志录. 甘肃省酸雨研究 [M]. 中国酸雨发展趋势及控制对策 1992年8月 中国科学技术出版社
- [43] 张宁, 吴仁铭. 降水的化学特征研究[J]. 中国环境监测 1994年5期10卷P4
- [44] 张宁. 兰州市降水化学特征研究[J]. 甘肃环境研究与监测 1996年4期9卷P5
- [45] 张宁. 兰州市区降水中的有机酸研究[J]. 水科学进展 1993年4卷2期
- [46] 张宁. 离子色谱法对降水中的有机酸测定[J]. 中国环境监测 1993年9卷6期
- [47] 张宁, 蒋仁依. 单柱离子色谱法测定降水中甲酸、乙酸和氟[J]. 中国环境监测. 11卷1995年5期
- [38] 张锐, 晁开, 张宁. 兰州市大气颗粒物和可溶性离子及其降水中元素组成的关系[J]. 中国沙漠 15卷1995年4期
- [49] 张宁. 离子色谱法对气态酸、总酸样品中无机阴离子的测定[J]. 上海环境监测 11卷1993年3期
- [50] 郭岩, 肖亮洪. 离子色谱法测定酸雨中的阳离子[J]. 化学分析计量, 2002, (02)