

环境空气 PM_{2.5} 中铵离子含量的两种检测方法比较

曹静¹, 于浩¹, 王国强¹, 郝德凤^{2*}

(1. 德州市疾病预防控制中心, 德州 253016; 2. 泰安市疾病预防控制中心, 泰安 271000)

摘要: 目的 比较离子色谱法与流动注射分析法测定环境空气 PM_{2.5} 中铵离子含量。**方法** 采集环境空气颗粒物 PM_{2.5} 的石英滤膜, 各取 1/4 剪碎后经超纯水超声提取, 离心过滤, 分别用流动注射法和离子色谱法测定 PM_{2.5} 中铵离子的含量。**结果** 离子色谱法测定 NH₄⁺ 在 0.5~10.0 mg/L 范围内拟合曲线为 $y=0.0710+0.2214x-0.0058x^2$, $r=0.9997$, 检出限 0.017 μg/m³, 定量限 0.068 μg/m³, 回收率 91.0%~96.6%, RSD 0.05%~0.08%(n=6); 流动注射法测定 NH₄⁺ 在 0.02~1.00 mg/L 范围内线性关系良好, $y=22.576x+0.1333$, $r=0.9999$, 检出限 0.003 μg/m³, 定量限 0.012 μg/m³, 加标回收率为 105%~114%, RSD 在 0.54%~2.06%(n=6) 之间。利用两种方法同时测定 16 份滤膜样本, 测定结果差异无统计学意义 ($t=1.080$, $P>0.05$)。**结论** 两种方法均具有良好的线性关系、精密度及准确度, 流动注射分析法与离子色谱法相比有检出限低, 检测时间短等优势。

关键词: 铵离子; PM_{2.5}; 流动注射分析; 离子色谱

Comparison of two detection methods for ammonium ions content in ambient air PM_{2.5}

CAO Jing¹, YU Hao¹, WANG Guo-Qiang¹, CHI De-Feng^{2*}

(1. Dezhou City Center for Disease Control and Prevention, Dezhou 253016, China;

2. Tai'an City Center for Disease Control and Prevention, Tai'an 271000, China)

ABSTRACT: Objective Comparison of two methods for determining ammonium ion content in ambient air PM_{2.5}. **Methods** 1/4 of the quartz filter membrane used to collect ambient air particles PM_{2.5} was cut into pieces, and ultrasound extracted by ultra-pure water, then centrifuged and filtered, and last the content of ammonium ion in PM_{2.5} was respectively determined by flow injection method and ion chromatography. **Result** The fitting curve of NH₄⁺ measured by ion chromatography in the range of 0.5~10.0 mg/L is $y=0.0710+0.2214x-0.0058x^2$, $r=0.9997$. The detection limit of NH₄⁺ in PM_{2.5} is calculated to be 0.017 μg/m³, with a quantification limit of 0.068 μg/m³, the recovery rate is between 91.0%~96.6%, and the RSD is 0.05%~0.08% (n=6). The linear relationship of ammonium ion concentration measured by flow injection analysis in the range of 0.02~1.00 mg/L is good, with $y=22.576x+0.1333$, $r=0.9999$. The detection limit is 0.003 μg/m³, and the quantification limit is 0.012 μg/m³ with the recovery rate of 105%~114% and the RSD between 0.54%~2.06% (n=6). Using the two methods to measure 16 filter membrane samples, there was no statistically significant difference in the measurement results ($t=1.080$, $P>0.05$). **Conclusion** Both of the two methods have a good linear relationship, with good precision and accuracy. Compared with ion chromatography, flow injection analysis has the advantages of lower detection limit and shorter detection time.

KEY WORDS: ammonium ion; PM_{2.5}; flow injection analysis; ion chromatography

* 通信作者: 郝德凤, 硕士, 主管医师, 质量管理科副主任, 研究方向为卫生检验检测。E-mail: chidefeng1118@163.com

*Corresponding author: CHI De-Feng, Master, Physician-In-Charge, Tai'an City Center for Disease Control and Prevention, Tai'an 271000, China. E-mail: chidefeng1118@163.com

0 引言

随着我国工业经济的快速发展,大气细颗粒物(PM_{2.5})已成为对人体健康影响最大的污染物之一,因其表面能够吸附多种物质,有研究表明PM_{2.5}对人体呼吸系统、心血管系统、生殖系统、血液系统和免疫系统、中枢神经系统等均有影响^[1-6],甚至与儿童行为问题可能也存在一定关联^[7]。大气PM_{2.5}化学组成较为复杂,其中水溶性离子是其重要的化学组分之一,而水溶性离子的主要存在形式为(NH₄)₂SO₄和NH₄NO₃,占水溶性离子的80%以上^[8-9]。因此,准确测定PM_{2.5}中铵离子浓度,真实反映大气污染状况十分必要。

目前PM_{2.5}中铵离子的测定方法主要有离子色谱法和纳氏试剂-分光光度法^[10-13],少有流动注射分析测定方法^[14]。环境空气样本基质复杂,采用分光光度法测定干扰因素较多,加入纳氏试剂等待比色过程中容易出现溶液浑浊影响测定结果,且纳氏试剂含剧毒,不仅污染环境,也不利于人体健康;国标^[15]选用离子色谱法来测定,但仪器设备昂贵,需要专用的阳离子色谱柱、阳离子抑制器。本文用滤膜采集环境空气颗粒物PM_{2.5},选择离子色谱法和流动注射分析法测定PM_{2.5}中铵离子含量并进行比较,为实验室选择合适的实验方法提供参考。

1 材料与方

1.1 材料

1.1.1 仪器

iFIA7全自动流动注射分析仪MAC3(北京吉天仪器有限公司)、Aquion离子色谱仪配电导检测器(美国戴安公司)、基因型1820D摩尔超纯水机、KQ-500E型超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)、LYNX4000型高速冷冻离心机(美国Thermo公司)、XS105DU型分析天平(瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司)、LHS-150HC-11型恒温恒湿培养箱(上海一恒科学仪器有限公司)、石英滤膜(Whatman,规格90mm)。

1.1.2 试剂

1000 mg/L铵根离子标准溶液(GSB 04-2833-2011,国家有色金属及电子材料分析测试中心)。酒石酸钾钠(AR,西陇化工股份有限公司)、柠檬酸钠(AR,河南焦作市化工三厂)、水杨酸钠(AR,天津市科密欧化学试剂有限公司)、硝普钠(AR,天津市光复精细化工研究所)、二氯异氰酸钠(>97.0%,梯希

爱(上海)化成工业发展有限公司)、氢氧化钠(GR,西陇化工股份有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器条件

离子色谱法条件:CS12A色谱柱、CG12A保护柱;阳离子抑制器电流65 mA;淋洗液20 mmol/L甲磺酸溶液;流速1 mL/min;进样量25 μL;柱温30℃。

流动注射分析条件:检测波长660 nm;进样针清洗时间10 s,清洗时间30 s,进样时间50 s,到达阀时间50 s,注射时间60 s,加热温度50℃,蠕动泵泵速35 r/min,样品周期100 s。

1.2.2 样品采集

石英滤膜450℃加热2小时去干扰后置恒温恒湿箱,25℃湿度50%条件下恒温恒湿24小时,称重后带至采样监测点,以采样流量100 L/min连续采集24小时,采样后滤膜相同条件下恒温恒湿24小时,称重。

1.2.3 样品前处理

取1/2滤膜剪碎后置于50 mL离心管底部,加入20.0 mL超纯水浸没滤膜,拧紧盖子,20℃水浴超声30 min,4500 rpm离心5 min,0.22 μm滤头过滤。将滤液分别转至离子色谱进样瓶和流动注射进样管中,用两种方法测定。

1.2.4 计算公式

$$\rho_r = \frac{k(\rho_1 - \rho_0)V_1}{V_r} \times \frac{S_2}{S_1} \times 1000$$

式中: ρ_r —PM_{2.5}中铵离子的质量浓度,μg/m³; ρ_1 —样品溶液中铵离子的浓度,mg/L;

ρ_0 —空白溶液中铵离子的浓度,mg/L; V_r —实际采样体积,L; V_1 —被测样品溶液的体积,mL; S_1 —分析时所截取样品滤膜的质量,g;

S_2 —样品滤膜的总质量,g; k —稀释倍数。

2 结果与分析

2.1 线性关系及检出限比较

配制相应浓度的标准系列,设置好仪器设备条件,测定10次空白滤膜中NH₄⁺含量计算检出限(离子色谱法向空白滤膜中加0.1 mg/L标准溶液),按照采样体积为120 m³计算方法检出限,4倍方法检出限即为方法定量限。结果显示所用的2种检测方法均具有较好的线性关系,其线性范围及检出限、定量限详见表1。

表1 两种方法测定环境空气PM_{2.5}中铵离子的检测结果

Table 1 Detection results of ammonium ion in ambient air PM_{2.5} by two methods

检测方法	线性范围	标准曲线	相关系数(<i>r</i>)	检出限(mg/L)	方法检出限(μg/m ³)	方法定量限(μg/m ³)
离子色谱法	0.5~10.0 mg/L	$y=0.0710+0.2214x-0.0058x^2$	$r=0.9997$	0.05	0.017	0.068
流动注射法	0.02~1.00 mg/L	$y=22.576x+0.1333$	$r=0.9999$	0.01	0.003	0.012

2.2 检测时间的比较

离子色谱法测定 NH₄⁺ 出峰时间 5.5 min 左右, 为避免杂峰干扰, 分析程序确定为 20 分钟 (样品谱图见图 1), 即 1 小时

只能分析 3 份样品。流动注射分析法样品周期 100 s, 1 小时能分析 36 份样品, 与离子色谱法相比大大提高了分析效率。

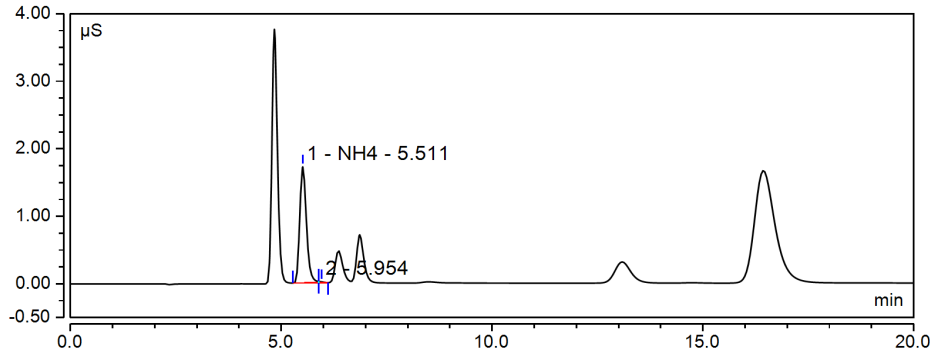


图 1 离子色谱法测定空气滤膜中铵根离子样品谱图

Fig.1 Spectra of ammonium ion in air filter membrane determined by ion chromatography

2.3 空白试验及准确度和精密度比较

取空白滤膜分别加入低、中、高三种不同浓度标准溶液制作为加标样, 按照 1.2.3 处理后, 连续测定 6 次取均值计

算加标回收率及 RSD, 结果见表 2。结果显示, 流动注射法的加标回收率高于离子色谱法, 但是精密度低于离子色谱法, 可能与其检测浓度低有关。

表 2 两种检测方法加标回收率比较 (n=6)

Table 2 The comparison of recovery rate of two detection methods (n=6)

检测方法	本底值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	测定值 (mg/L)	加标回收率 (%)	RSD (%)
离子色谱法	<0.05	1.00	0.91	91.0	0.08
		2.00	1.93	96.5	0.05
		5.00	4.83	96.6	0.06
流动注射法	<0.01	0.02	0.0228	114	2.06
		0.10	0.106	106	1.14
		0.50	0.525	105	0.54

2.4 样品结果比较

采用上述两种方法同时对德州市某月采集的环境空气颗粒物 PM_{2.5} 中铵离子含量进行测定, 测定结果见表 3, 用 SPSS 软

件对两种方法测定结果进行配对 t 检验, 结果显示测定结果差异无统计学意义 (t=1.080, P>0.05)。

表 3 两种方法分别测定德州市两城区某月 PM_{2.5} 中铵离子结果比较

Table 3 Comparison of the results of two methods for determining ammonium ions in PM_{2.5} in two urban areas of Dezhou City in a month

样品编号	离子色谱法测定结果 (μg/m ³)	流动注射法测定结果 (μg/m ³)
1	1.16	1.17
2	1.69	1.62
3	0.87	0.90
4	0.79	0.76
5	0.69	0.67
6	0.98	0.97
7	1.75	1.78
8	1.81	1.86
9	1.00	1.01
10	0.95	0.98
11	1.64	1.67
12	1.54	1.57
13	0.89	0.87
14	0.64	0.64
15	1.00	1.04
16	2.35	2.41
t 值		1.080
P 值		>0.05

2.5 质量控制

为保证检测结果的准确可靠,采用实验室试剂空白、空白滤膜以及全程序空白样品进行全流程质量控制,空白值均小于方法定量限;同时采用两种不同批号的标准溶液进行量值比对,并在每个进样周期过程中,每间隔10个样品,进行一次标准溶液进行质量控制。

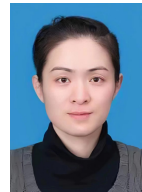
3 讨论与结论

本文用石英滤膜采集环境空气颗粒物PM_{2.5},分别采用离子色谱法和流动注射分析法测定PM_{2.5}中铵离子含量,测定结果差异无统计学意义,且两种检测方法线性范围、准确度和精确度较好,均适用于测定环境空气PM_{2.5}中铵离子含量。流动注射分析法检出限0.003 μg/m³,离子色谱法检出限0.017 μg/m³,前者低5倍左右。从检测时间来看,离子色谱法一小时只能分析3份样品,而流动注射分析法一小时可以分析近36份样品,大大提高了检测效率。由此可见,流动注射分析法在方法检出限及检测效率方面更优于离子色谱法。

参考文献

- [1] 孙志豪,崔燕平. PM_{2.5}对人体健康影响研究概述[J]. 环境科技, 2013, 26(04): 75-78.
- [2] 齐婧辰. 雾霾天气对人体健康的影响[J]. 中国城乡企业卫生, 2017, 32(03): 43-47.
- [3] 曾婕,刘睿聪,陈剑宇,等. 成都市PM_{2.5}水平与人群呼吸系统疾病死亡的时间序列研究[J]. 江苏预防医学, 2017, 28(02): 144-146.
- [4] 钱旭君,沈月平,贺天锋,等. 宁波市大气颗粒物与人群因心脑血管疾病死亡的时间序列研究[J]. 中华流行病学杂志, 2016, 37(06): 841-845.
- [5] 杨柳,张军,王莹,等. 2016年济南市大气PM_{2.5}对人群超额死亡风险评估[J]. 环境卫生学杂志, 2018, 8(03): 178-183.
- [6] 宋丽莹,赵金镞. 大气细颗粒物对中枢神经系统的不良影响及作用机制[J]. 卫生研究, 2020, 49(04): 684-688.
- [7] 杜航,王彦文,李湉湉. PM_{2.5}暴露对儿童行为影响的系统综述[J]. 中华预防医学杂志, 2021, 55(01): 96-103.
- [8] 杨留明,王申博,郝祺,等. 郑州市PM_{2.5}中水溶性离子特征及来源分析[J]. 环境科学, 2019, 40(07): 2977-2984.
- [9] 张文娟,李敏,付华轩,等. 济南市PM_{2.5}化学组分及污染特征分析[J]. 环境污染与防治, 2019, 41(12): 1490-1494.
- [10] 江利. 水浸提分离一离子色谱法测定PM_{2.5}中铵的含量[J]. 微量元素与健康研究, 2021, 38(02): 50-52.
- [11] 许珺,梁卫玖,许浩. 离子色谱法测定PM_{2.5}中的铵离子[J]. 上海预防医学, 2019, 31(06): 520-523.
- [12] 施春花,朱小红,王司玮,等. 纳氏试剂分光光度法测定PM_{2.5}中铵离子[J]. 医药前沿, 2018, 8(17): 389-390.
- [13] 易田芳,吴文群. 分光光度法与离子色谱法测定PM_{2.5}中铵根离子含量的对比[J]. 广州化工, 2018, 46(23): 108-110, 115.
- [14] 蔡璐,李春野,谷仕敏. 大气PM_{2.5}中铵离子的超声提取-连续流动分析法[J]. 职业与健康, 2021, 37(16): 2181-2184.
- [15] 环境保护部. HJ 800-2016 环境空气颗粒物中水溶性阳离子(Li⁺、Na⁺、NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Mg²⁺)的测定 离子色谱法[S]. 中国环境出版社, 2016, 1-7.

作者简介



曹静, 硕士, 副主任技师, 主要研究方向为卫生检验。



郝德凤, 硕士, 主管医师, 质量管理科副主任, 研究方向为卫生检验检测。