

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.003

离子色谱法测定南京市道路灰尘中的 四种无机阴离子

周悦,周曼菲,沈禹,如柯耶·居麦,曹修玉,蔡越,高蓉,余静*

(南京医科大学公共卫生学院 卫生检验与检疫系,南京 211166)

摘要 采用离子色谱法测定南京市道路灰尘中无机阴离子 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的含量。道路灰尘样品过 $150\ \mu m$ 孔径的筛网,经 3 次涡旋离心提取,再取上清液高速离心, $0.22\ \mu m$ 滤膜过滤后上离子色谱测定。离心后的样品经 IonPac™ AS 11-HC(250 mm×4 mm) 色谱柱分离,以 NaOH 溶液(25 mmol/L)为淋洗液,采用电导检测器检测。4 种阴离子均具有较宽的线性范围(0.01~0.20 mg/L),其线性相关系数 $r \geq 0.999$ 。样品的加标回收率在 87.4%~95.2%,仪器相对标准偏差(RSD)均 $\leq 3.5\%$,方法相对标准偏差(RSD)均 $\leq 7.7\%$ 。方法具有分析速度快,精密度好等优点,可用于评价南京市城区道路灰尘中的四种无机阴离子水平。

关键词 离子色谱法;道路灰尘;无机阴离子

中图分类号:O657.7⁺5;TH833

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2021)02-0009-06

Determination of Four Inorganic Anions in Road Dust in Nanjing by Ion Chromatography

ZHOU Yue,ZHOU Manfei,SHEN Yu,RU KEYE·Jumai,

CAO Xiuyu,CAI Yue,GAO Rong,YU Jing*

(Department of Health Inspection and Quarantine, School of Public Health,

Nanjing Medical University, Nanjing, Jiangsu 211166, China)

Abstract F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- in road dust of Nanjing city were determined by ion chromatography. Samples were allowed to be analyzed by ion chromatography after passing through a $150\ \mu m$ sieve, extracted by vortex centrifugation three times, taking the supernatant by high-speed centrifugation and filtering by a $0.22\ \mu m$ filter membrane. Samples after centrifugation were separated with IonPac™ AS 11-HC (250 mm×4 mm) chromatographic column. 25 mmol/L NaOH was selected as mobile phase and conductivity detector was adopted as the detection sensor. For 4 anions, the method showed good linearity over a wide analysis range(0.01—0.20 mg/L) with correlation coefficients greater than 0.999. The addition recoveries were in the range of between 87.4%—95.2%. This method provides as fast analysis speed and good precision. It is suitable for evaluating the levels of four inorganic anions in road dust of Nanjing urban area.

Keywords ion chromatography; road dust; inorganic anion

收稿日期:2020-07-09 修回日期:2020-10-11

基金项目:江苏省大学生创新创业训练计划省级重点项目(201910312005Z)

作者简介:周悦,女,本科在读。E-mail:1614805401@qq.com

* 通信作者:余静,女,博士,讲师,主要从事卫生检验与检疫研究。E-mail:yujingfei@126.com

引用格式:周悦,周曼菲,沈禹,等.离子色谱法测定南京市道路灰尘中的四种无机阴离子[J].中国无机分析化学,2021,11(2):9-14.

ZHOU Yue,ZHOU Manfei,SHEN Yu, et al. Determination of Four Inorganic Anions in Road Dust in Nanjing by Ion Chromatography[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 9-14.

前言

随着城市化进程的加快,城市的生态环境受到了化工企业、交通运输和居民生活的多重影响^[1]。城市道路灰尘主要来源于人类活动,如化工业生产排放、机动车尾气排放、建筑施工以及商业活动排放等^[2],是有机及无机污染物扩散的载体^[3]。灰尘中含量较多的重金属和水溶性离子成分在一定条件下能通过呼吸和皮肤接触等各种暴露途径对人体造成危害^[1]。

水溶性无机阴离子是道路灰尘的重要化学成分之一,包括 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 等,具有较强的亲水性与吸湿性,是城市雾霾的形成、大气的能见度降低主因之一;同时灰尘中水溶性离子会增加多环芳烃等有毒有害有机物质的溶解性,可对人体健康产生不可忽视的影响^[4-5]。 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 主要是人为排放的氮氧化物和二氧化硫通过光化学反应生成的二次污染物,是大气中含量较高的水溶性离子^[6];氟的安全范围很窄,缺乏会影响牙齿的发育,过量则会造成氟中毒,且氟化物在大气中扩散距离远,容易引起农作物和水源污染,对人体健康造成潜在风险^[7]。因此,研究常见无机阴离子在道路灰尘中的分布具有重要的意义。

离子色谱法(IC)是无机阴离子分析的首选方法^[8],可快速同时测定多种离子,准确度高^[9],已广泛应用于公共卫生、环境等多个领域^[10-12]。本文采用离子色谱法对南京市道路灰尘中的主要无机阴离子含量进行了分析与评价,对于控制城市污染源、改善城市人群健康状况具有重大意义,并为南京市政府的环境防控提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器及试剂

戴安公司 ICS-5000 离子色谱仪,配美国戴安公司 Chromeleon 型色谱工作站;电导检测器(ICS-DC CD);IonPac™ AS 11-HC(250 mm×4 mm)色谱柱;KH5200DE 型数控超声波清洗器(昆山禾剑超声仪器有限公司),DJY-2500 多管漩涡混合仪(北京佳源兴业科技有限公司),台式低速大容量离心机 L550(湖南湘仪实验室仪器开发有限公司),贝克曼台式高速冷冻离心机 Allegra 64R(Beckman Coulter, Inc.)。

超纯水(电阻率 $>18.0\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),NaOH 溶液(中国赛默飞世尔科技有限公司,批号:SS254-500 mL,50%), F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准溶液(浓度均为 1 000 mg/L,国家标准物质认证中心)。

1.2 试剂配制

1.2.1 淋洗液的配制

准确移取 1.31 mL NaOH 溶液(50%),用去离子水稀释至 1 000 mL,超声混匀,得浓度为 25 mmol/L 的淋洗液。

1.2.2 标准溶液的配制

混合标准溶液:分别取 1 000 mg/L 的 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 标准储备溶液适量,用去离子水定容至 100 mL,配制成 F^- 浓度为 20 mg/L、 Cl^- 浓度为 100 mg/L、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为 200 mg/L 的混合标准溶液,混匀,超声后置于冰箱中保存。

标准系列溶液配制:分别准确移取上述混合标准溶液适量于 100 mL 容量瓶中,加去离子水定容,混匀,即配成不同浓度的混合标准系列,具体浓度见表 1。

表 1 混合标准系列浓度

Table 1 Mixed standard series concentration

	/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)					
离子	I	II	III	IV	V	VI
F^-	0	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00
Cl^-	0	0.50	1.00	2.00	5.00	10.0
NO_3^-	0	1.00	2.00	4.00	10.0	20.0
SO_4^{2-}	0	1.00	2.00	4.00	10.0	20.0

1.3 测定条件

IonPac™ AS 11-HC(250 mm×4 mm)色谱柱,抑制型电导检测器,ASRS-4 mm 抑制器,抑制器电流为 75 mA,柱温为 30 ℃,流速为 1.0 mL/min,进样量为 20 μL 。

1.4 样品前处理

取道路灰尘样品适量,过 150 μm 孔径的筛网,准确称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g)于 15 mL 离心管,加入 10.00 mL NaOH 溶液(25 mmol/L),涡旋 10 min,充分混匀后以 5 000 r/min 的速度离心分离,移取上清液至 50 mL 容量瓶,再重复上述过程提取二次,用淋洗液定容,超声混匀 5 min,12 000 r/min 离心 10 min,0.22 μm 滤膜过滤,上离子色谱仪测定。

2 结果与讨论

2.1 淋洗液浓度及流速的选择

IonPac™ AS 11-HC 色谱柱一般采用 NaOH 溶液作为淋洗液。分别考察 20、25 和 30 mmol/L 的 NaOH 溶液作为淋洗液。经多次实验发现,选用 30 mmol/L 的 NaOH 溶液时,部分色谱峰分离度较差;20 mmol/L 的 NaOH 溶液会导致色谱峰的保留

时间过长,有部分杂质峰和拖尾现象;而浓度为 25 mmol/L 的 NaOH 溶液能使四种阴离子均良好分离,且保留时间适宜,故实验选择 25 mmol/L 的 NaOH 溶液作为淋洗液。图 1 为不同浓度淋洗液

的阴离子色谱图。

同时本文对于淋洗液流速进行了考察。结果表明,流速为 1.0 mL/min 时,所测的 4 种阴离子能在 7 min 内得到良好分离,为最佳流速。

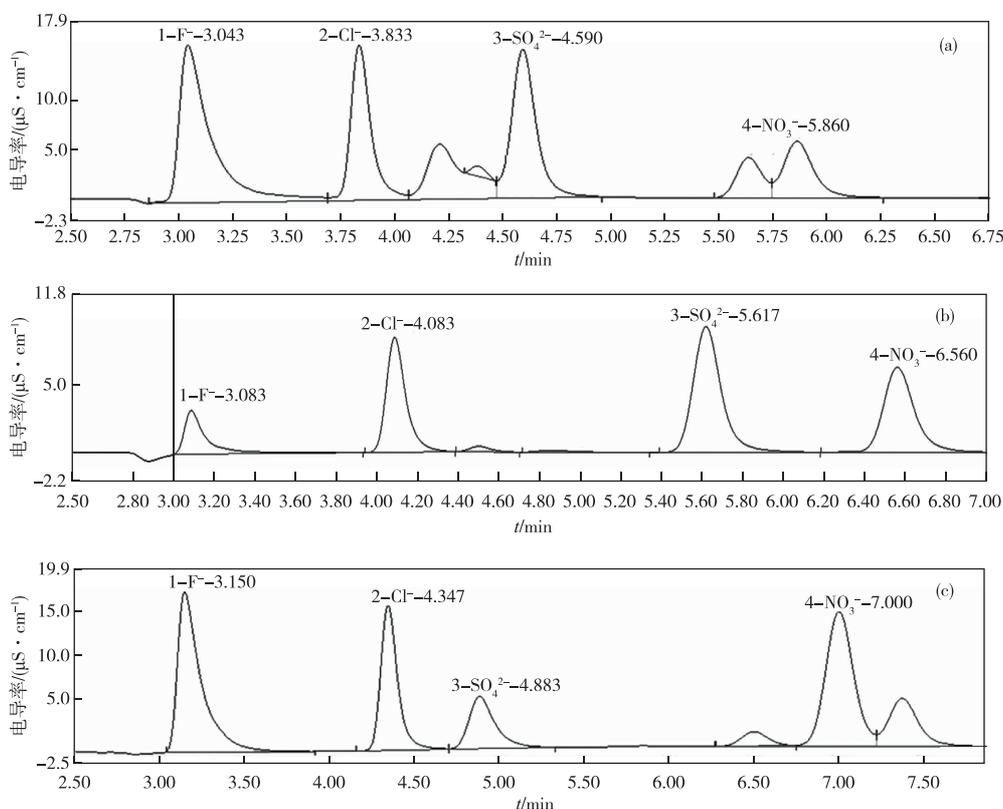


图 1 不同浓度淋洗液的阴离子色谱图
(淋洗液浓度:a-30 mmol/L,b-25 mmol/L,c-20 mmol/L)

Figure 1 Anion chromatogram of eluent with different concentrations (Concentration of eluent:a-30 mmol/L,b-25 mmol/L,c-20 mmol/L).

2.2 提取方式的选择

考察 3 种样品提取方式:准确称取 0.10 g(精确至 0.000 1 g,下同)过筛灰尘样品,I)样品用 100 mL 去离子水浸泡过夜,超声 10 min 后 5 000 r/min 离心 10 min;II)样品中加入 100 mL 去离子水,35~40 ℃水浴加热 3 h 后取出,超声 10 min,5 000 r/min 离心 10 min;III)样品中加入 10 mL 去离子水后涡旋 10 min,5 000 r/min 离心 10 min。将 I、II、III 法离心后的上清液再经 12 000 r/min 高速离心 5 min 后上离子色谱仪测定。三种提取方法的回收率见表 2。研究发现,II 法和 III 法提取回收率相当,且优于 I 法,又因 III 法的提取时间更短,故采取 III 法作为样品的提取方式。

表 2 不同样品提取方式的回收率比较

Table 2 Comparison of recovery rates of different sample extraction methods($n=5$)

提取方式	离子	回收率/%	标准差/%
I	F ⁻	72.6	5.36
	Cl ⁻	91.5	0.63
	SO ₄ ²⁻	96.7	1.52
	NO ₃ ⁻	76.2	3.99
II	F ⁻	85.6	1.25
	Cl ⁻	97.2	0.39
	SO ₄ ²⁻	98.9	0.94
	NO ₃ ⁻	97.1	1.72
III	F ⁻	93.5	0.23
	Cl ⁻	95.3	0.16
	SO ₄ ²⁻	100.6	0.37
	NO ₃ ⁻	96.7	0.76

2.3 提取溶剂及提取次数的选择

分别考察去离子水、淋洗液两种提取溶剂的提取效果。研究发现,淋洗液比去离子水对 4 种阴离子的提取率更高,故选取淋洗液作为提取溶剂。又对提取次数进行了考察,发现 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 提取两次后均基本提取完全,但 F^- 提取 3 次后才能提取完全。为保证 4 种阴离子的提取率,最终提取次数确定为 3 次。

2.4 检出限与标准曲线

取混合标准溶液系列,按实验方法对其进行测定,并绘制标准曲线,作回归方程。结果见表 3。通

常信噪比(S/N) ≥ 3 时仪器所检出的浓度定义为仪器检出限。4 种阴离子检出限见表 3。系列 IV 标准溶液色谱图见图 2。

表 3 四种阴离子线性方程及检出限

组分	线性回归方程	相关系数 r	线性范围	检出限 LOD
F^-	$Y=0.389x+0.0507$	0.9996	0.10~2.00	0.02
Cl^-	$Y=0.2827x-0.0488$	0.9995	0.50~10.0	0.01
SO_4^{2-}	$Y=0.4344x-0.1243$	0.9996	1.00~20.0	0.20
NO_3^-	$Y=0.1528x-0.0425$	0.9992	1.00~20.0	0.20

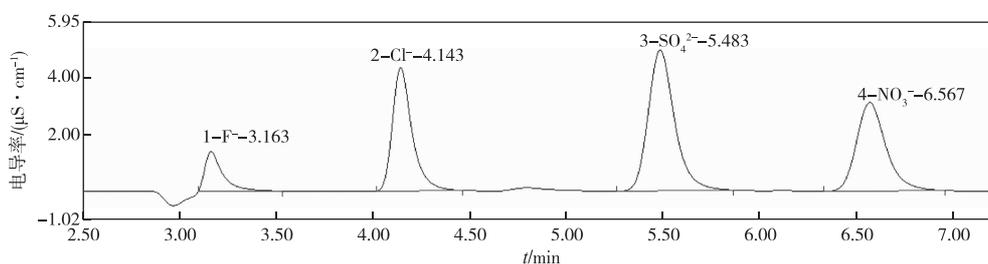


图 2 系列 IV 标准溶液色谱图

Figure 2 Chromatogram of series IV standard solution.

2.5 精密度和准确性

2.5.1 仪器精密度

配制标准系列 V,具体离子浓度见表 1,每天重复进样 5 次,连续 3 d,计算日内精密度和日间精密度,具体数据及结果见表 4。结果显示,日内精密度的 RSD 均小于 1.0%,日间精密度的 RSD 均低于 3.5%,表明仪器精密度良好。

表 4 日内精密度和日间精密度

Table 4 Intra-day precision and inter-day precision

阴离子	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	日内精密度($n=5$)		日间精密度($n=15$)	
		峰面积 \pm SD	RSD/ %	峰面积 \pm SD	RSD/ %
F^-	1.0	0.5509 \pm 0.005	1.0	0.5484 \pm 0.019	3.5
Cl^-	5.0	1.4036 \pm 0.006	0.5	1.4007 \pm 0.024	1.7
SO_4^{2-}	10.0	2.0825 \pm 0.007	0.3	2.0882 \pm 0.019	0.90
NO_3^-	10.0	1.4565 \pm 0.004	0.3	1.4614 \pm 0.040	2.7

2.5.2 方法的精密度和准确度

准确称取 0.10 g(精确至 0.0001 g)已确定本底值的灰尘样品 5 份,分别于离心管中,添加混合标准溶液 500 μL ,其余步骤按样品前处理进行,计算加标回收率。结果见表 5。结果表明 4 种阴离子回

收率在 87.4%~95.2%,精密度均 $\leq 7.7\%$,说明本法准确度和精密度均良好。

表 5 四种阴离子的加标回收率

Table 5 Standard addition recovery of four anions($n=5$)

离子名称	本底值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定平均值/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率/ %	RSD/ %
F^-	0.024	0.20	0.199	87.4	5.7
Cl^-	1.088	1.00	1.981	89.3	7.7
SO_4^{2-}	2.429	2.00	4.334	95.2	5.3
NO_3^-	0.686	2.00	2.516	91.5	1.6

2.6 样品测定及分析

2.6.1 样品采集及数据

2018 年 6~8 月期间在南京市主城区采样,采样信息见表 6。根据相关文献^[13],具体采样方法为:每个采样区域选择 10 个交通干道的十字路口,采样时避开大风、雷雨天气及明显低洼地带,尽量不扫入枯枝树叶和小石子;采样完成后在样品瓶上标明采样时间、采样地点,填好采样记录表;样品测定前存放于阴凉干燥处。样品按实验方法进行样品前处理、测定。测定结果见表 6 和图 3。

表 6 南京市道路灰尘 4 种阴离子水平

Table 6 Four anion levels of road dust in Nanjing($n=10$)

采样区域	行政区	浓度±标准差/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)			
		F^-	Cl^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
奥体中心	建邺区	0.08 ± 0.06	0.34 ± 0.02	0.46 ± 0.04	0.86 ± 0.08
玄武湖公园	玄武区	0.24 ± 0.07	1.52 ± 0.28	8.75 ± 1.27	4.11 ± 0.63
中华门	秦淮区	0.23 ± 0.03	4.17 ± 0.53	10.82 ± 1.83	5.36 ± 0.39
江宁大学城	江宁区	0.60 ± 0.03	4.78 ± 0.45	21.45 ± 1.61	12.13 ± 1.06
迈皋桥	栖霞区	0.43 ± 0.05	4.49 ± 0.18	46.41 ± 2.99	19.02 ± 1.75

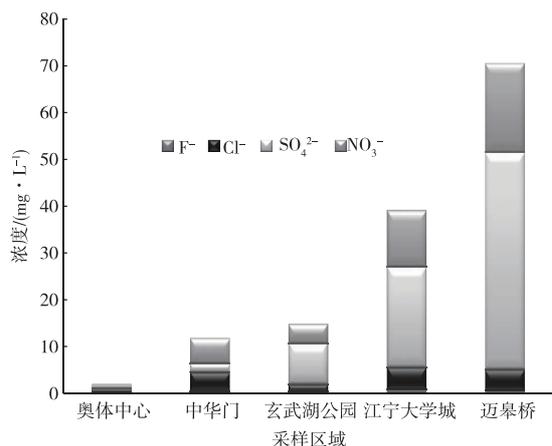


图 3 南京市道路灰尘四种阴离子浓度分布图

Figure 3 Concentration distribution of four anions in road dust in Nanjing.

2.6.2 样品测定结果分析

从表 6、图 3 中可知,位于栖霞区的迈皋桥和江宁区的江宁大学城 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度高于其他区域。2018 年 6 月至 8 月南京市生态环境局发布的南京市重点监控企业监督监测数据表明,栖霞区和江宁区的化工企业主要为电气、能源、制药、材料等行业,排放的废气中存在大量氨氮、硫化物,为这两个地区的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度处于较高的水平提供了合理的解释。

位于秦淮区的中华门和玄武区的玄武湖公园 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 浓度也处于较高的水平,仅略低于栖霞区和江宁区。这两个区域的采样点位于人流量较大的自然风景区和商业区,其中中华门采样点为南京市重要的交通枢纽之一。近年来,私家车的普及,使得交通尾气污染对大气质量造成了不可忽视的影响^[14],故推测这些地区的 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的主要来源是机动车辆的尾气排放。

相比之下,对于建邺区的奥体中心,为车流量和人流量都较少的居民区和行政区,无明显的工业污染源和其他大气污染源,所以各类阴离子的浓度都处于较低的水平。

结合相关资料可得出,南京市道路灰尘排放源主要来自化工企业排放的废气、颗粒物,机动车尾气以及包括商业区和居民区的城镇生活源^[15]。南京市近年来的环境统计中的排放量分析发现,全市废气主要污染物为二氧化硫和氮氧化物,其中工业二氧化硫和氮氧化物的排放量占排放总量的 95% 以上,由此可见,化工企业是南京市烟(粉)尘排放的最主要来源,对于南京市的空气质量起着至关重要的影响。

3 结论

研究表明,离子色谱法可同时准确测定道路灰尘中的多种水溶性无机阴离子。该方法样品处理简单,线性范围宽,精密度和准确度良好,可为评价道路灰尘中水溶性无机阴离子水平提供参考。

参考文献

- [1] 焦伟,牛勇,李斌,等.基于化学形态分析的城市道路灰尘重金属健康风险评价与人为来源解析[J].生态环境学报,2018,27(12):2269-2275.
JIAO Wei, NIU Yong, LI Bin, et al. Health risk assessment and anthropogenic source analysis of heavy metals in urban road dust based on chemical speciation analysis[J]. Journal of Ecological Environment, 2018, 27(12):2269-2275.
- [2] 周恋彤,董黎明,赵钰,等.北京城区道路灰尘季节性粒度分布及分形特征[J].中国环境科学,2015,35(6):1610-1619.
ZHOU Liantong, DONG Liming, ZHAO Yu, et al. Seasonal particle size distribution and fractal characteristics of road dust in Beijing[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2015, 35(6):1610-1619.
- [3] 牛红亚,杨旗,刘召策,等.燃煤工业城市大气细颗粒物中水溶性无机离子的季节变化特征及来源解析—以邯郸市为例[J].中国环境监测,2020,36(1):26-33.
NIU Hongya, YANG Qi, LIU Zhaoce, et al. Seasonal variation characteristics and source analysis of water-soluble inorganic ions in atmospheric fine particles in

- coal-fired industrial cities; a case study of Handan city[J]. *China Environmental Monitoring*, 2020, 36(1): 26-33.
- [4] 欧盛菊, 吴丽萍, 王信梧, 等. 典型“组团式”城市夏季大气颗粒物中水溶性离子化学特征及来源[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(4): 669-678.
- OU Shengju, WU Liping, WANG Xinwu, et al. Chemical characteristics and sources of water-soluble ions in atmospheric particulates of typical “group type” cities in summer[J]. *Environmental Science Research*, 2018, 31(4): 669-678.
- [5] 胡晓峰, 赵露, 李佳, 等. 西宁取暖季 PM_{2.5} 水溶性离子的污染特征研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(1): 95-100.
- HU Xiaofeng, ZHAO Lu, LI Jia, et al. Pollution characteristics of PM_{2.5} water soluble ions in Xining heating season[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2019, 41(1): 95-100.
- [6] 刘忠马, 徐义邦, 樊孝俊, 等. 南昌市秋季大气 PM_{2.5} 浓度及化学组分特征分析[J]. *环境污染与防治*, 2015, 37(9): 55-59.
- LIU Zhongma, XU Yibang, FAN Xiaojun, et al. Analysis of atmospheric PM_{2.5} concentration and chemical composition characteristics in Nanchang in autumn[J]. *Environmental Pollution and Prevention*, 2015, 37(9): 55-59.
- [7] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. *生态环境学报*, 2017, 26(3): 506-513.
- YANG Jinyan, GOU Min. Research status of soil fluoride pollution in China[J]. *Journal of Ecological Environment*, 2017, 26(3): 506-513.
- [8] 丁明玉, 田松柏. 离子色谱原理与应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2001.
- DING Mingyu, TIAN Songbai. Principle and application of ion chromatography[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2001.
- [9] 赵春燕. 离子色谱法测定东下冯遗址土壤中的无机阴离子[J]. *中国无机分析化学*, 2012, 2(3): 22-23.
- ZHAO Chunyan. Determination of inorganic anions in soil of Dongxiafeng site by ion chromatography [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2012, 2(3): 22-23.
- [10] 牟世芬, 刘克纳. 离子色谱方法及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 212-213.
- MOU Shifen, LIU Kena. Ion chromatography and its application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 212-213.
- [11] 李亚男, 王宇新. 离子色谱技术在环境监测中的应用及预处理技术[J]. *环境科学与管理*, 2005, 3(4): 105-106.
- LI Yanan, WANG Yuxin. Application and pretreatment of ion chromatography in environmental monitoring[J]. *Environmental Science and Management*, 2005, 3(4): 105-106.
- [12] FAN C Y, HAN J, LIU X J. Modulation of hypoxia-inducible factor-1 α /cyclo-oxygenase-2 pathway associated with attenuation of intestinal mucosa inflammatory damage by Acanthopanax senticosus polysaccharides in lipopolysaccharide-challenged piglets[J]. *British Journal of Nutrition*, 2019, 122(6): 666-675.
- [13] 杨海龙, 李晓燕. 贵阳市降雨前后城市道路灰尘重金属含量动态变化[J]. *环境化学*, 2017, 36(10): 2206-2213.
- YANG Hailong, LI Xiaoyan. Dynamic changes of heavy metal content in urban road dust before and after rainfall in Guiyang city[J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(10): 2206-2213.
- [14] 肖陈军. 论机动车尾气对城市大气环境的影响与治理方法[J]. *环境与发展*, 2019, 31(7): 53-54.
- XIAO Chenjun. On the impact of vehicle exhaust on urban atmospheric environment and the treatment methods [J]. *Environment and Development*, 2019, 31(7): 53-54.
- [15] 程涵, 刘军, 邹鹏. 南京市工业烟(粉)尘排放分布特性及减排建议[J]. *安徽农学通报*, 2016, 22(7): 81-83.
- CHENG Han, LIU Jun, ZOU Peng. Distribution characteristics and emission reduction suggestions of industrial smoke (powder) dust in Nanjing [J]. *Anhui Agronomy Bulletin*, 2016, 22(7): 81-83.