

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2019.06.011

热光反射法探测水溶性类腐殖质气溶胶的含碳比

刘宪云^{1,2}, 夏 丽¹, 王振亚², 张为俊²

(1.常州大学 数理学院, 江苏 常州 213164; 2.中国科学院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:水溶性类腐殖质(HULIS)气溶胶是大气微细颗粒物(PM_{2.5})的重要组成部分,它通过影响气溶胶的吸湿特性来影响成云过程,直接或间接影响全球气候变化。选取国际标准的 Pahokee 泥炭腐殖酸(PPFA)、Suwannee 河(美国)提取的腐殖酸(SRHA II)、以及 2 种 Suwannee 河(美国)提取的黄腐酸(SRFA I)和黄腐酸(SRFA II)水溶性有机物作为研究对象,采用热光分析法,通过控制反应条件,对 HULIS 颗粒物中总有机碳浓度的实时变化情况进行研究,从而确定含碳比,分析不同源 HULIS 气溶胶特性,为大气污染监测研究和试验工作奠定基础,为气溶胶污染的防治提供科学依据。

关键词:大气颗粒物;水溶性类腐殖质;物理化学特性;气溶胶;含碳比

中图分类号:O 433

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2019)06-0077-05

Determination of Carbon-Content Ratio of Several Humic-Like Substances (HULIS) Aerosol by Thermo-Optical Analysis

LIU Xianyun^{1,2}, XIA Li¹, WANG Zhenya², ZHANG Weijun²

(1.School of Mathematics and Physics, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2.Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Humic-like substances (HULIS) aerosol is an important part of fine particles (PM_{2.5}). HULIS may affect aerosol properties, such as their ability to nucleate cloud droplets, or their light absorption, directly or indirectly affect the global climate change. In light of the interest that this class of atmospheric compounds currently attracts, the property of HULIS (Pahokee Peat Fulvic Acid, PPFA; Suwannee River Humic Acid II, SRHA II; Suwannee River Fulvic Acid I, SRFA I; Suwannee River Fulvic Acid II, SRFA II) was comprehensively reviewed. By using the method of thermo-optical analysis, the real-time change of total organic carbon concentration in HULIS particles was studied by controlling the reaction conditions, so as to determine the carbon content and analyze the carbon con-

收稿日期:2019-04-10。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41875026)。

作者简介:刘宪云(1977—),女,山东临沂人,博士,副教授。E-mail: xyliu@cczu.edu.cn

引用本文:刘宪云,夏丽,王振亚,等.热光反射法探测水溶性类腐殖质气溶胶的含碳比[J].常州大学学报(自然科学版),2019,31(6):77-81.

tent for water-soluble humic aerosol. This research will lay the basis for the detection and experiment of atmospheric pollution, and provide a scientific basis for the prevention and treatment of aerosol pollution.

Key words: atmospheric particulate matter; humic-like substances; physical and chemical characteristics; aerosol; carbon-content ratio

水溶性有机化合物(Water-soluble Organic Compounds, WSOC)作为一种能够通过水作为溶剂提取下来的有机物种,能够作为极性有机物与总有机物的相对比较的指示物^[1-4]。WSOC 具有较强的吸湿性,能作为云凝结核(Cloud Condensation Nuclei, CCN),改变云的内在性质,从而直接或间接影响全球气候变化,因此受到越来越广泛的关注^[5]。Decesari 等提出 WSOC 可以用以下特性分为 3 类:中性化合物、一元或二元羧酸、多元酸,其中多元酸一般称为类腐殖质物质(Humic-like Substances, HULIS)。水溶性 HULIS 一般都有高达数百的相对分子质量。此类 HULIS 可以显著的改变气溶胶的吸湿特性,从而影响 CCN 的形成^[6-9]。

在早期的研究报道中,通常采用紫外-可见光(UV-Vis)光谱、红外(IR)光谱等方法分析 HULIS 的光学光谱特性,用 GC/MS、元素分析等方法做非光学方面的分析。

有机碳(OC)和元素碳(EC)在气溶胶中具有很高的含量,最高可占气溶胶质量浓度的 50%左右。OC 通常是指脂肪族、芳香族等多种有机化合物,包括由排放源直接排放的一次有机碳(POC)和通过光化学反应等途径形成的二次有机碳(SOC)。EC 则指大气颗粒物中以单质存在的部分,是生物质或化石燃料不完全燃烧直接排放产物。 m_{EC}/m_{OC} 的比值直接反应了水溶性有机物含碳量的大小,也代表该水溶性有机物原料中所用煤种的特性。之前有许多学者对大气类腐殖质物质做了很详细的研究报道。但是,对于水溶性类腐殖质气溶胶含碳比的研究还比较少。传统的测量方法通常采用将总有机碳氧化为二氧化碳后用红外检测器(IR)或者火焰离子化检测器检测或高温分解后用 GC/MS 测量。OC/EC 通常采用氦(He)或者氦氧(He/O₂)存在的条件下加热到 400~800 °C 的方法加以测量,然而这种热学方法最大的困难是分析过程中部分 OC 会转化成元素碳,对分析结果造成偏差。因此对于水溶性类腐殖质有机物特性的研究非常重要。

本文基于热光反射法即总有机碳(TOC)分析法,通过测定水溶性类腐殖质物质的方法来测定颗粒物中总有机碳浓度的实时变化情况,从而确定含碳比。

1 采样与实验

1.1 样品采集

本实验中测量的样品:国际标准的 Pahokee 泥炭腐殖酸(Pahokee Peat Fulvic Acid, PPFA)、Suwannee 河(美国)提取的腐殖酸(Suwannee River Humic Acid II, SRHA II)、以及 2 种 Suwannee 河(美国)提取的黄腐酸(Suwannee River Fulvic Acid I, SRFA I)和(Suwannee River Fulvic Acid II, SRFA II)水溶性有机物作为测量对象。

1.2 实验仪器

使用半连续的 EC/OC 分析仪(Sunset Laboratory, Inc., Tigard, OR, USA)^[10-12]对 OC 和 EC 的质量浓度进行测定。此仪器以 8 L/min 的速率在石英纤维过滤器上收集周围的气溶胶粒子,收集 40 min,并对这些粒子用热光分析法(Thermal-optical Transmittance, TOT)分析 15 min。此时在过滤器上的

样品中的碳质化合物转化为二氧化碳,随后用非分散红外吸收(Nondispersive Infrared Absorption, NDIR)的方法对其测定。对 OC 和 EC 的探测分别用纯 He 和掺有 10% O₂ 的 He 作为载气。

1.3 实验过程

首先确定混合后各种物质的浓度,并选择选定混合后溶液的总体积,分别称取 Pahokee 泥炭腐殖酸 (PPFA)、Suwannee 河(美国)提取的腐殖酸(SRHA II)、以及 2 种 Suwannee 河(美国)提取的黄腐酸 (SRFA I)和(SRFA II) 0.005 g 并分别放入锥形瓶中,在 500 mL,18.2 MΩ·cm 去离子水中充分溶解。上述浓度为各种物质的质量相比于混合后溶液的总体积得到的物质的量浓度;有机化合物直接溶解在去离子水中可以避免可能引起的化学变化。充分搅拌得到的混合溶液,在 40~60 ℃ 恒温水浴中加热 0.5~2 h,然后冷却至室温。在石英滤膜上切取小块样品,使用 50 μL 注射器量取 20 μL 混合液滴在石英滤膜上,用平头镊子取膜放入玻璃培养皿中。

然后将放好样品的玻璃培养皿放入热光炉中,在热光炉中先通入氦气在无氧的气氛下升温,逐步加热样品,使样品中的有机碳挥发,然后通入氦/氧混合气,在有氧的气氛下继续加热升温,使得样品中的元素碳完全氧化成二氧化碳(CO₂)。得到的 CO₂ 在还原炉中还原成甲烷,再由检测器定量检测,即得到待测样品的碳挥发量。

在有机物含碳比的测定中,各部分的划分是根据温度的变化来界定的。实验反应炉内,在 4 个升温过程中 OC1,OC2,OC3 和 OC4 分别在滤膜上被收集:第 1 步,温度升高到 300 ℃,持续 75 s;第 2 步,温度 450 ℃,持续 60 s;第 3 步,温度 600 ℃,持续 60 s;第 4 步,温度 870 ℃,持续 150 s。响应的不同温度段测得的数据分别为有机含碳化合物(OC)的 m_{OC1} , m_{OC2} , m_{OC3} , m_{OC4} , m_{OC5} , 炭化碳(Pyrolyzed Carbon, PC)和元素碳(Element Carbon, EC)。

本实验对同种样品均作了 2 个温度协议下的测试,温度控制过程见表 1。

表 1 温度控制过程

Step	Duration/s	Temperature	
		# 1/℃	# 2/℃
T1 (He)	30	1	1
T2 (He)	75	300	300
T3 (He)	60	450	450
T4 (He)	60	600	600
T5 (He)	150	870	740
Cool down (He)	30	0	0
T6 (He/O ₂)	240	870	870
T7 (He/O ₂)	20	0	0
Calibration O ₂	120	0	0
Offline	1	0	0

2 结果与讨论

2.1 热分析图

图 1 所示为本实验中的一个典型热分析图,在 He 气氛下的分析阶段,有一部分 OC 会炭化或者热分解,这些分解的有机碳会吸收光,从而使得当实验中用 760 nm 波长的红外光检测时,在滤膜上样品的透射率会降低。随后进行的是样品在 He/O₂ 混合气氛下 870 ℃ 的热处理,PC 和 EC 就是在这个阶段检测到的,此时透射率会大大增加。将总的含碳量划分成为 OC 和 EC,这里的 PC 的含量可以解释为样品中 OC 的一部分,并且 PC 可以定义为在 He/O₂ 阶

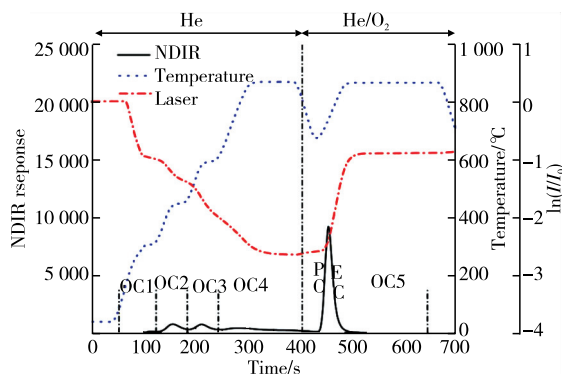


图 1 用热光分析法分析样品获得的有机碳和元素碳的热分析图

段检测到的 OC。

2.2 不同温度协议对实验结果的影响

本文中用到的 2 个温度协议的主要区别在于 T5 阶段也就是产生 OC4 阶段,温度协议 #1 步骤的实验温度为 870 ℃,而协议 #2 为 740 ℃。

从图 2 所示的 3 张图中均可以看出在 225~400 s、在温度协议 #1 下测得的 NDIR 反应值要比在协议 #2 下测得的数值高,这说明较高的温度更有利于样品中碳化物的热分解,从而测得一个相对准确的 m_{OC4} 。在 400 s 以后的阶段(OC5),温度协议 #2 下测得的峰值要比协议 #1 下测得的高很多,造成这种结果的可能原因是在 OC4 阶段中 740 ℃ 的温度还不能使样品中的有机碳全部挥发,而在 OC5 阶段有了更高的温度 870 ℃,使得在样品中的残留有机碳再次挥发分解。

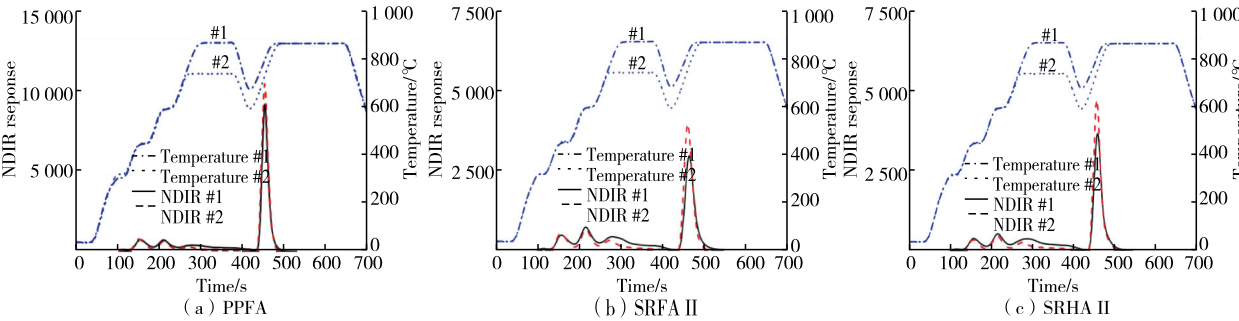


图 2 样品 PPFA,SRFA II 和 SRHA II 在 2 个温度协议下的热分析图

2.3 各样品中的含碳比

通过对样品的分析,可以得到各样品中在各个温度阶段样品表面所检测得到的具体的含碳量(精确到 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$)。表 2 和表 3 分别列出了在温度协议 #1 和 #2 下同种样品的含碳比,从表中可以看出样品 PPFA 中的 C 含量相对比较高,而样品 SRHA 是含量最低的。表 2 中样品 SRFA I,SRFA II,SRHA II 以及 PPFA 中的 m_{OC5} 所占的百分比分别为 52.78%,47.56%,53.03%和 62.65%,而表 3 中数据分别为 58.16%,54.57%,59.88%,66.36%,这个结果明显要比表 2 中的数据高,也就是说温度协议 #2 得到的 m_{OC5} 比 #1 得到的高,这与 2.2 中所做对比的结果相同。

表 2 温度协议 #1 下测得的各样品的含碳比

Sample	Concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$						Percentage/%				
	M_{TC}	M_{PK1}	M_{PK2}	M_{PK3}	M_{PK4}	M_{PC}	P_{OC1}	P_{OC2}	P_{OC3}	P_{OC4}	P_{OC5}
SRFA I	16.81	0.33	1.93	2.75	2.95	8.84	1.89	11.35	16.36	17.62	52.78
SRFA II	11.02	0.16	1.17	1.73	2.71	5.24	1.49	10.66	15.71	24.58	47.56
SRHA II	10.78	0.07	1.00	1.25	2.75	5.72	0.61	9.25	11.62	25.49	53.03
PPFA	17.58	0.05	1.73	1.77	3.01	11.01	0.29	9.86	10.07	17.13	62.65

表 3 温度协议 #2 下测得的各样品的含碳比

Sample	Concentration/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$						Percentage/%				
	M_{TC}	M_{PK1}	M_{PK2}	M_{PK3}	M_{PK4}	M_{PC}	P_{OC1}	P_{OC2}	P_{OC3}	P_{OC4}	P_{OC5}
SRFA I	17.89	0.07	1.89	2.81	2.71	10.40	0.41	10.56	15.70	15.17	58.16
SRFA II	12.02	0.06	1.36	1.68	2.35	6.56	0.50	11.33	14.02	19.58	54.57
SRHA II	11.36	0.17	0.96	1.23	2.20	6.80	1.48	8.46	10.86	19.32	59.88
PPFA	18.02	0.28	1.78	1.60	2.41	11.96	1.53	9.87	8.88	13.36	66.36

3 结 论

利用热光反射方法测定水溶性类腐殖质物质含碳比可以通过控制反应条件:混合后各物质的浓度、水浴温度和温度协议来加以调控;本文所测定的 Pahokee 泥潭腐殖质(PPFA),Suwannee 河提取的腐殖酸(SRHA II),Suwannee 河提取的黄腐酸(SRFA I)和黄腐酸(SRFA II)为典型的水溶性腐殖质类物质 HULIS,可以准确测定其含碳比,有望作为实际外场观测中大气环境污染物的测定。

参考文献:

- [1]CHOW J C, DORAISWAMY P, WATSON J G, et al. Advances in integrated and continuous measurements for particle mass and chemical composition[J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, 58(2):141-163.
- [2]LEE Y H, CHOI Y, GHIM Y S. Classification of diurnal patterns of particulate inorganic ions downwind of metropolitan Seoul[J]. Environmental science and pollution research international, 2016, 23 (9): 8917-8928.
- [3]SOLOMON P A, SIOUTAS C. Continuous and semicontinuous monitoring techniques for particulate matter mass and chemical components: a synthesis of findings from EPA's Particulate Matter Supersites Program and related studies [J]. Journal of the Air & Waste Management Association, 2008, 58(2):164-195.
- [4]MO Y, LI J, JIANG B, et al. Sources, compositions, and optical properties of humic-like substances in Beijing during the 2014 APEC summit: results from dual carbon isotope and fourier-transform ion cyclotron resonance mass spectrometry analyses[J]. Environmental Pollution, 2018, 239: 322-331.
- [5]ROBERT J C, JAMES E L, MEINRAT O A, et al. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate[J]. Nature, 1987, 326 (6114): 655-661.
- [6]MARIA C F, MIHAELA M, SANDRO F, et al. Cloud albedo enhancement by surface-active organic solutes in growing droplets[J]. Nature, 1999, 401(16): 257-259.
- [7]LIU J, MO Y, DING P, et al. Dual carbon isotopes (C-14 and C-13) and optical properties of WSOC and HULIS-C during winter in Guangzhou, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 1571-1578.
- [8]CHARLSON R J, SEINFELD J H, NENES A, et al. Reshaping the theory of cloud formation[J]. Science, 2001, 292: 2025-2026.
- [9]ZIESE M, WEX H, NILSSON E, et al. Hygroscopic growth and activation of HULIS particles: experimental data and a new iterative parameterization scheme for complex aerosol particles[J]. Atmospheric Chemistry & Physics, 2008, 8(6): 1855-1866.
- [10]BIRCH M E, CARY R A. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust[J]. Aerosol Science and Technology, 1996, 25(3): 221-241.
- [11]MIYAZAKI Y, KONDO Y, TAKEGAWA N, et al. Time-resolved measurements of water-soluble organic carbon in Tokyo[J]. Journal of Geophysical Research, 2006, 111 (D23): D23206(1-12).
- [12]MIYAZAKI Y, KONDO Y, HAN S, et al. Chemical characteristics of water-soluble organic carbon in the Asian Outflow[J]. Journal of Geophysical Research, 2007, 112(D22): D22S30(1-18).

(责任编辑:李艳)