大气气溶胶酸式硫酸盐的 FTIR 研究^{*}

梁咏梅** 王美蓉

(北京大学环境模拟与污染控制国家重点实验室大气模拟分室,北京 100871)

孙庆瑞

(北京大学技术物理系,北京 100871)

摘 要 在详细分析了硫酸盐和酸式硫酸盐的红外光谱特征的基础上,利用傅利叶变换红外光谱仪,KBr 压片的 制样方式,选择 750—500 $_{\rm cm}^{-1}$ 作为定量范围,对 1994 年春、夏、冬和 1995 年春季北京中关村地区气溶胶样品中的 SO²⁻和 HSO² 进行了定量测定,SO²和 HSO² 在大气中的含量分别为 2.56 至 60.4 μ g/m³和未检出至 5.7 μ g/m³.从而建立了直接测定大气气溶胶中酸式硫酸盐的傅利叶变换红外光谱法.

关键词 气溶胶,酸式硫酸盐,FTIR 定量分析,中关村地区,大气监测.

建立直接测定大气气溶胶酸式硫酸盐的傅 利叶变换红外光谱法(fourier tansform infrared transmission spectroscopy, FT IR), 对研 究大气酸化和酸雨的发生以及气溶胶酸性细粒 子的传输是很有意义的. Koutrakis 等人^[1,2]在 1988、1989年的研究表明气溶胶的强酸性几乎 都来自于酸式硫酸盐。Cunningham 等^[3,4]研究 了大气气溶胶的红外光谱, 结果表明大气气溶 胶中存在(NH4) $_2$ SO4、NH4HSO4 和 H $_2$ SO4, 并 根据 SO⁴⁻、HSO⁴谱带的出现情况可推断样品 中硫酸铵的酸化程度. Kellner 和 Malissa^[5]利 用 FT IR 显微技术测出了汽车尾气中HSO⁴的 存在. 但只做了定性分析, 未对 HSO⁴ 进行定 量测定.

笔者在建立了 FTIR-KBr 固体制样定量 方法的基础上^[6],探索气溶胶酸式硫酸盐的定 量测定,并利用这一技术测定了北京春、夏、冬 各季节气溶胶的酸式硫酸盐的浓度.

1 实验

1.1 仪器及药品

FT S-65A 型傅利叶红外光谱仪(美国 BIO-RAD), 压片机(自制), 玛瑙研钵, 不锈钢 铲, KB-40 采样泵(青岛崂山), 七级和三级撞击 式采样器, Denuder(扩散管), Teflon 滤膜(北 京塑料研究所), 孔径为1 μm; 药品: KBr, (NH4) 2SO4, NH4HSO4, NH4NO3, KNO3(分析 纯,北京市化学试剂厂).

1.2 实验方法

(1) 采样 利用七级撞击式采样器在野外
 收集大气气溶胶样品约 20—24 h, 采集大气约 20—30 m³, 称重. 重量以 W (mg) 表示, 收集前
 膜重 W₀, 收集后膜重 W₁, 样品总重 W₁- W₀.

(2)制样 样品的制备:从滤膜上刮下样品,刮去样品后的膜重 W₂,刮下来的样品重 W₁
W₂,与约 100mg 干燥的 KBr 粉末混匀,研细,用压片机压成锭片,称锭片重 W₃,则样品在锭片中的百分含量A(%)=(W₁-W₂)/W₃.

标准样品的制备:将干燥的(NH4)2SO4粉 末与NH4HSO4粉末混合,以KBr粉末为基质, 制备成一系列混合标准样品.

(3) 光谱测定条件 DT GS 检测器, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描范围 4000—400 cm⁻¹, 扫描次数 64.

(4)校准标准曲线 利用定量分析软件 Specfit 在 750—500 cm⁻¹范围进行全部光谱数 据的最小二乘法拟合,校准标准曲线 (NH4) 2SO4+ NH4HSO4.

* 国家 "八五 "科技攻关项目(编号: 85-912-01-04-05)

^{**} 现在北京昌平石油大学重质油加工国家重点实验室 工作(邮编: 102200) 收稿日期: 1997-04-04

(5)分析未知样品 利用已校准成功的标 准曲线分析未知样品,得到 SO^{4^-} 和 HSO^{4} 在 锭片中的浓度B(%),通过换算,可知它们在大 气中的含量.计算公式:气溶胶中离子的含量 $(\mu g/m^3) = 1000 \times B \times (W_{1} - W_{0}) / (V \times A)$,其 中 $V(m^3)$ 为采集的大气体积.

2 结果与讨论

2.1 硫酸盐和酸式硫酸盐的红外光谱 游离的硫酸根 SO²⁺ 是四面体结构,属于 高对称性的 T d 点群, 其中只有对称伸缩振动 (γ^3)和面外弯曲振动(γ^4)是红外活性的。这 2 个简并振动的理论频率分别为 1105cm⁻¹和 611cm⁻¹. 所以 无 机 硫 酸 盐 均 在 1130— 1080cm⁻¹波数区域内有一很强的吸收谱带; 多 数在 650—600cm⁻¹范围内有中等强度的吸收. 图 1a 和 b 分别示出 Na2SO4 和(NH4) 2SO4 的 红外吸收光谱.

Lecomte 等早期发现 650—600cm⁻¹区域 内吸收峰出现分裂,并且指出,当金属离子为



图 1 Na₂SO₄(a) 和(NH₄)₂SO₄(b) 的标准红外光谱

NH⁴、K⁺、Mg²⁺、Mn²⁺、Rb²⁺和Ca²⁺时为单 峰, 当金属离子为Ca²⁺、Cu²⁺、Na⁺、Be²⁺、 Ba²⁺、Sr²⁺、Pb²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺和Hg²⁺等时 则发生分裂^[6].

在硫酸盐的红外光谱中于 960—1030cm⁻¹ 范围内还有一个弱而锐的吸收, 如 $(NH_4)^2SO_4$ 和 K₂SO₄ 光谱中 989cm⁻¹和 983cm⁻¹处的吸收 峰也是硫酸盐的特征谱带之一, 它是 SO²⁻ 对 称伸缩振动产生的.

酸式硫酸盐的红外光谱还不曾有过系统的 研究,从仅有的少量报道和本工作来看,它们在 1130—1080_{cm}⁻¹内不存在强的吸收,酸式硫酸 盐在1300—1210_{cm}⁻¹、1180—1160_{cm}⁻¹、 1080—1000_{cm}⁻¹、900—830_{cm}⁻¹、620— 610_{cm}⁻¹、605—550_{cm}⁻¹和480—450_{cm}⁻¹范围 内均有较强的吸收。在高波数区域,3100— 2700_{cm}⁻¹范围内有强而宽的吸收带,该吸收和 SOH 伸缩振动有关. 图 2a 和 b 分别示出 NaHSO4与 NH4HSO4 的红外吸收光谱.

NH4HSO4 光 谱 图 中 3420cm⁻¹ 和 1659cm⁻¹处的吸收峰是 KBr 片中的水分产生 的; 2340cm⁻¹处的吸收是大气中的 CO₂ 产生 的; 2930—2910cm⁻¹、2900—2820cm⁻¹处的吸 收是 C—H 产生的; 1760—1700cm⁻¹处的吸收 是 C= O 产生的, 这些吸收峰有些是常见的非 样品本身的吸收.

比较(NH4) ${}_{2}SO_{4}$ 和 NH4HSO4 的红外光谱 (见图 3)可知,它们之间有明显的差异,造成差 别的原因是,H⁺加入到构型为正四面体的 SO²⁻中,使得离子的对称性降低,简并振动发 生分裂, γ_{3} 振动和 γ_{4} 振动分别分裂为多个峰. 并且 HSO⁴ 在 480—450cm⁻¹出现了一个较弱 的吸收. Kellner 给出过 H₂SO₄ 的红外光谱图 (见图4).由谱图看,它与NH4HSO₄的红外光



图 2 NaHSO₄(a)和 NH₄HSO₄(b)的标准红外光谱





谱很相似,除去 NH[↓] 提供的谱带外,在 1200—
 800cm⁻¹范围内的3 个峰的分裂情况极为相似.

基于上述对硫酸盐和酸式硫酸盐红外光谱 的分析比较,说明利用FTIR 技术区分硫酸盐和 酸式硫酸盐是可能的.表1列出了 SO²⁻和 HSO⁴ 的特征频率.

衣I SO4 作HSO4 时付1止火火	ᆆ 和 HSO₄ 的特征	频率
---------------------	--------------	----

离子	特征频率 / cm ⁻¹
SO ²⁻	1130—1080(强)
	1030—960(弱)
	650—600(中等强度)
$HSO_{\overline{4}}$	3100—2700(强)
	1300—1210(弱,三峰)
	1080—1000(强,双峰)
	900—830(强,双峰)
	620—610(强)
	605—550(强,单峰或多峰)
	480—450(强)

2.2 定量测定酸式硫酸盐的可能性

实验表明, SO²⁻和HSO⁴在选定的波数 处, 吸光度随其在 KBr 中的浓度(%)的变化服



图 4 H₂SO₄ 的红外光谱

从比耳定律.图 5 示出 HSO_{4} 在 600_{cm}^{-1} 处的标准曲线.





2.3 气溶胶酸式硫酸盐的 FTIR 测定

由于大气气溶胶中 HSO⁴ 的含量比 SO⁴ 少的多,从谱图上不易看出 HSO⁴ 的特征峰, 但在酸度较高的样品中,SO⁴⁻在 620cm⁻¹处的 吸收有一较大的拖尾,这是 HSO⁴在 605— 550cm⁻¹处的吸收造成的. 图 6 是气溶胶样品、 NH4HSO4 和 (NH4) 2SO4 标准样品在 700—





图 6 气溶胶样品、NH₄HSO₄和(NH₄)₂SO₄标准样品在 700—500cm⁻¹内的红外光谱比较

a. 气溶胶样品 b. NH4HSO4标准样品 c. (NH4) 2SO4 标准样品

利用 FT IR 技术对 1994 年夏季和冬季, 1995 年春季的细粒子(粒径 D₅₀ < 1.7, 1.5, 2.5, 1.1µm) 气溶胶样品中的酸式硫酸盐进行 了测定,测定结果见表 2.

由表 2 的结果可知, 北京春季风大, 细粒子 浓度低, 气溶胶中的酸式硫酸盐含量在检测浓 度以下. 1994 年夏季采样期间时有中雨, 气溶 胶中的酸式硫酸盐含量约为 0. 5 μ g/m³; 冬季为 取暖期间且每日晨和晚常出现雾, 大气中 SO₂ 的浓度高, 气溶胶中的硫酸盐浓度大, 气溶胶中 的酸式硫酸盐也多, 用 FT IR 检测的酸式硫酸 盐以 HSO⁴ 形式计算, 其浓度范围为未检出至 5. 7 μ g/m³ 之间, 北京冬季气溶胶中的 HSO⁴ 约占总硫酸盐的 6%.

表 2	北京中关村气溶胶中	HSO₄	的 FTIR	测定结果
· レヽ =		11004	H J I I II.	

日	期		硫酸盐/	$\mu g \cdot m^{-3}$	HSO ₄ /总硫酸盐	SO3-/气溶胶
年_月	3-日	- 大气状况	SO ²⁻	HSO 4	1%	1%
1994-07	15-17	阵雨,20—30	2.56	未检出		8.29
	21-22	阵雨, 22—33	12.4	0.5	3.9	27.5
1994-08	25—27	晴, 23—33	14.9	0.8	5.1	23.5
	02—05	阵雨, 24—33	13.8	0.3	2.1	20.6
1994–11	17—18	雾(晨),0—9	39.9	2.1	5.2	31.0
	18—19	雾,阴,0—6	37.4	1.7	4.3	28.3
	19—20	雾转晴	12.8	0.5	3.8	24.4
	20-21	21日阴,小雨 04	22.2	1.2	5.1	21.6
	23—25	阴转晴,0—9	17.2	1.1	6.0	28.4
	25—26	阴,雾(晚)0—10	24.3	2.6	9.7	27.5
	26—28		25.1	2.1	7.7	37.8
1994–12	22—23	阴,雾,-10—-5	60.4	5.7	8.6	17.8
	23—24	阴转晴,-3—1	28.7	2.6	8.3	17.5
1995-01	24—25	晴, 中午 3—4 级风	5.84	0.3	4.9	9.56
	25—26	多云	26.9	2.1	7.2	13.0
	26—27	晴	12.7	0.9	6.6	8.10
	27—28	晴,- 5—2	17.2	未检出		7.42
	28—29	阴转晴	40.1	3.3	7.6	14.6
	29—30	阴转晴	44.9	3.9	8.0	14.1
	30-31	晴,有风	3.87	未检出		9.41
	31-01	晴	4.89	未检出		9.03
1995-04	17—19	4—5级风,20	6.41	未检出		8.61
	19—21	凤,9—23	8.28	未检出		11.3
1995-05	23—26	晴, 10—22	8.59	未检出		11.2
	26—28	阴	16.3	0.3	1.8	12.4
	29—04	晴	7.87	未检出		7.56

3 小结

溶胶酸性的研究有了新的手段。

利用 FTIR 测定法对北京中关村地区春、 夏、冬季的气溶胶样品进行分析,成功地检测出 1994 年冬季气溶胶中 HSO⁴ 的存在,从而使气 尽管本论文所建立的方法尚需进一步完善,但在大气气溶胶组成和含量测定上,FTIR仍是一个很有前途的方法。

(下转第15页)

表3 厦门站降水中硫化物来源/%

洗脱阶段	云中	云下
前期降水	19.5	80.5
中期降水	32.3	57.7
后期降水	53	47

比较计算结果与文献值,厦门地区云中洗脱硫 化物的比例较大,尤其是在后期降水中.可能的 原因是,厦门地区夏季存在高空酸化带,云下大 气污染物浓度小所致.

采用大气采样器收集 09-02-06 漳州大气 中 SO2 样品,分析其硫稳定同位素 丰度 值为 6.5,将 SO2 硫同位素数据及气溶胶和降水硫 同位素数据代入以上方程组,可得结论,如表 4 所示.

表 4 漳州地区夏季降水中硫的来源/%

监测日期/月-日	云中洗脱	云下洗脱
09-06	58.3	41.7
08-31-09-01	48.8	51.2

从表4中可以看出, 漳州地区 09-06、08-31—09-01 的2次累积降水样品中硫化物来自 云中、云下洗脱过程的比例和厦门站后期降水 中硫化物来自云中, 云下洗脱过程的比例接近. 就区域总硫沉降而言, 云中洗脱硫化物比例略 大于云下洗脱, 这一结果进一步说明闽南地区 夏季云中洗脱硫化物是降水中硫化物重要来 源, 这是闽南地区近地面层大气中SO2、NO⁴ 等 致酸前体物浓度低, 但降水已酸化, 部分降水 pH< 4.6 的重要原因之一.

4 小结

闽南地区夏季降水中氢氧同位素存在较大

(上接第12页)

考文献

 Koutrakis et al.. An Improved Method for Measuring Aerosol Strong Acidity. Atmos. Environ., 1988, 22: 157

紶

- 2 Koutrak is et al. Equilibrium Size of Atmospheric Aerosol Sulfates as a Function of the Relative Humidity. Journal of Geophysical Research, 1989, 94(D5): 6442
- 3 Conningham P T, Johson S A. Spectroscopic Observation of Acid Sulfate in Atmospheric Particulate Samples. Science, 1976, 191: 77

分馏,但同一降水云系中, $\delta D/\delta^{18}O$ 值较稳定,可以作为判别降水来源的特征量.

当大气中气溶胶和气体硫同位素均呈负值 时,随降水持续,降水中富集³⁴S,反之相反.

稳定同位素模型估算事件型降水云下洗脱 过程结果表明,厦门前期降水云中、云下洗脱硫 的比例分别为 19.5%、80.5%,中期降水云中、 云下洗脱硫的比例分别为 32.3%、57.7%,后 期降水云中、云下洗脱硫的比例分别为 53%、 47%,漳州云中、云下洗脱比例接近.

参考文献

- 1 王文兴. 华南地区酸沉降源解析. 环境科学学报, 1992, **12** (1):1---4
- 2 Lin X et al. Model simulation of rainout and washout from a warm stratifrom cloud. Journal of Atmospheric Chemistry, 1990, 10: 1-26
- 3 Jensen P K et al. . General chemical reaction simulation applied to below-eloud scavenging. Atmospheric Environment, 1995, 29(14): 1619–1625
- 4 Nriagu J O et al. Biogenic sulfur and the acidity of rainfall in remote areas of Canada. Science, 1987, 237: 1189–1190
- 5 Wadleigh M A et al. . Sulphur isotope tests of seasalt correction factors in precipitation. Water, Air and Soil Pollution, 1994, 77: 1-16
- 6 Calhoun J et al. Sulfur isotope measurements of submicrometer sulphate aerosol particles over the Pacific Ocean. Geophysical Research Letters, 1991, 18: 1877
- 7 Herut B et al.. Sources of sulfur in rainwater as indicated by isotopic data and chemical composition Israel. Atmospheric Environment, 1995, 29(7):851-857
- 8 Mcardle N C et al. . Isotopes and atmospheric sulphur. Atmospheric Environment, 1995, **29**(18): 2553–2556
- 4 Conning ham P T, Johson S A and Yang R T. Variations in Chemistry of Airborne Particulate Material with Particle Size and Time Environ. Sci. Technol., 1974, 8(2): 131
- 5 Kellner R and Malissa H. Fourier Transform Infrared Microscopy — A Tool for Speciation of Impactor Sampled Single Particles or Particle Clusters. Aerosol Sci. and Technol., 1989, 10: 397
- 6 吴谨光主编. 红外光谱法在无机和配位化学基础研究中的应用. 近代傅利叶变换红外光谱技术及应用(下卷). 第1版. 北京:科学技术文献出版社, 1994: 263

Abstracts

Dry Deposition Model for Sulfur Pollutants.

Gao Huiwang et al. (Institute of Physical Oceanography, Ocean Univ. of Qingdao, 266003): Chin. J. Environ. Sci., **18**(6), 1997, pp. 1-4

A dry deposition model for sulfur pollutants is developed, in which the effects of atmospheric conditions and surface types on the dry deposition velocity are considered. The dry deposition velocities of SO² and SO²/₄⁻ are calculated over several typical land categories. The dry deposition velocities of SO² and SO²/₄⁻ vary from 0. 2– 1. 0cm/s and 0. 1– 0. 8cm/s respectively. This dry deposition model is one of the bases of the study of Sulfur Deposition Model.

Keywords: sulfur pollutant, dry deposition velocity, numerical model, atmospheric.

Calculation of Critical Loads for Acid Deposition with the Simple Mass Balance Method

Xie Shaodong, Hao, Jiming et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua Univ., Beijing 100084): Chin. J. Environ. Sci., **18**(6), 1997, pp. 5-8

Based on criteria of plant response, soil stability, aluminum concentration, alkalinity and pH, critical loads of acid deposition for all kinds of red earth in Liuzhou area were calculated by using the simple mass balance method. The results indicate the following: sandy red earth, red sandy soil, fluvo-aquic sandy soil, middling-erosion red earth and fluvo-aquic sandy red earth have lower critical load values of acid deposition, cinnamon red earth and infant red earth have higher values; in order to protect 95% of the Liuzhou soil area from effects of acid deposition, critical loads of acidity, potential acidity, sulfur deposition and nitrogen deposition for red earth are 1. 8 keq \cdot hm⁻² · a⁻¹, 1. 9 keq \cdot hm⁻² · a⁻¹, 0. 70 keq \cdot hm⁻² · a⁻¹ and 1. $5 \text{keq} \cdot \text{hm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ respectively; critical load of acidity for surface water is 0. 80 keq• hm⁻²• a^{-1} .

Keywords: acid deposition, critical load, red earth, simple mass balance method, Liuzhou Area. Fourier Transform Infrared Transmission Spectroscopic Analysis of Bisulfate in Ambient Aerosols. Liang Yongmei, Wan Meirong et al. (State Key Lab of Environ. Simulation and Pollution Control, Peking University, Beijing 100871), *Chin. J. Environ. Sci.*, **18**(6), 1997, pp. 9–12

This paper discribed the difference about IR absorption between sulfate and bisulfate, and chose the 750- 500cm⁻¹ as quantative analysis range for sulfate and bisulfate. Sulfate and bisulfate in aerosol samples which collected from Zhong Guancun, Beijing in 1994- 1995, prepared by pressing into KBr pellets, were analyzed using fourier transform infrared (FTIR) transmission spectroscopy. Analysis results is 2. 56– 60. $4\mu g^{\bullet} m^{-3}$ and ND– 5. $7\mu g^{\bullet}$ m⁻³ in terms of sulfate and bisulfate, respectively. The method presented in this paper offers a direct quantative analysis for bisulfate. Keywords: aerosols, bisulfate, FTIR quantative analysis, Zhong Guancun Region, atmospheric determination.

Use of Stable Isotope for Evaluating Washout Process in Summer at Mingnan Area. Yao Xiaohong et al. (Dept. of Environ. Eng., T singhua Univ., Beijing 100084): Chin. J. Environ. Sci., **18**(6), 1997, pp. 13—15

The stable isotope was used for evaluating washout process in summer at Mingnan Area. Abundance ratio of stable isotope of rainwater was determined in summer at Mingnan. It was found that there was a large isotope fraction in rainwater, but the value of $\delta D / \delta^{8} O$ was stable within common cloud, and which could be used as characteristic variation to distinguish source of rainwater. According to analysis of sulfur isotope, if ratios of sulfur isotope were negative in both aerosol and SO2, it would be abundant³⁴S in rainwater. A stable isotope model was used to study washout process, the result showed that ratios of rainout and washout sulfur in begining are 19.5%, 80.5% respectively, then the ratio become 32.3%, 57.7%, the ratio are 53%, 47% in the end. The ratios of processes were almost equal in two