

^{13}C 固体核磁共振技术检测 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 总有机碳质组分

张向云^{1,2}, 李 军^{1*}, 刘 颀¹, 申锐君^{1,2}, 张 干¹

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 有机地球化学国家重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 建立了 ^{13}C 固体核磁共振技术检测 $\text{PM}_{2.5}$ 中总有机碳质组分的分析方法。针对大气气溶胶中有机质组分的复杂性, 探索出较为快速检测 $\text{PM}_{2.5}$ 中总有机质组分的核磁共振分析方法, 使样品无需进行繁琐的前处理即可获得可靠的化学结构信息。利用该方法获得了太原、新乡、广州冬季 $\text{PM}_{2.5}$ 样品中总有机物的化学结构信息。结果表明, 该方法操作简单, 检测较为快速, 准确度较高, 可以满足大气气溶胶总有机成分的检测要求。

关键词: 核磁共振; 灰霾; $\text{PM}_{2.5}$; 组分分析

中图分类号: O482.532; O741.6 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2015)07-0856-04

Study on ^{13}C Solid - NMR Technique to Reveal the Organic Components of $\text{PM}_{2.5}$

ZHANG Xiang-yun^{1,2}, LI Jun^{1*}, LIU Di¹, SHEN Kai-jun^{1,2}, ZHANG Gan¹

(1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In this paper, a method for rapidly detection the total organic components of $\text{PM}_{2.5}$ by using ^{13}C solid - NMR technique was reported. Reliable information on the organic chemical structure could be obtained without cumbersome sample pre-treatment by this method. Organic components data of $\text{PM}_{2.5}$ from Taiyuan, Xinxiang and Guangzhou were obtained by ^{13}C solid - NMR technique. The result showed that the method was simple, rapid and highly sensitive, and could be applied in the determination of total organic composition of atmospheric aerosol.

Key words: NMR; haze; $\text{PM}_{2.5}$; component analysis

$\text{PM}_{2.5}$ 是指空气动力学直径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒, 其粒径小、表面积大, 极易吸附大量的有毒、有害物质和强致癌物, 且在大气中的停留时间长、输送距离远^[1]。碳质颗粒占大气颗粒物组成成分的10%~50%, 含有邻苯二甲酸酯、多环芳烃等有害物质, 对全球环境变化、辐射强度、能见度、环境质量和人类健康有重要影响^[2-5]。但目前对大气有机气溶胶的研究仍处于初级阶段, 在许多方面的研究工作有待进一步展开, 特别是气溶胶中有机物的浓度、组成和形成机制的研究。 $\text{PM}_{2.5}$ 中有机物种类繁多且结构复杂, 可通过测量有机物的官能团类型来表征有机化合物类型, 从而提供其中有机物特征和来源的有益信息^[6]。核磁共振技术(NMR)可用于原子分子结构官能团和动力学行为的微观性质研究, 其在有机化学及相关学科的研究中占有举足轻重的地位。研究人员通过运用 ^{13}C NMR和 ^1H NMR技术研究大气气溶胶中的腐殖酸、干酪根、黑碳、水溶性有机碳等物质, 取得了一系列研究成果^[7-13]。但采用 ^{13}C NMR对大气气溶胶中总有机碳质组分的检测和研究尚未见报道。本文旨在建立一种 ^{13}C 固体核磁共振技术检测 $\text{PM}_{2.5}$ 中总有机碳质组分的分析方法, 以期开展城市大气雾霾污染的防治工作提供科学依据。该方法操作简单, 能较为快速、准确地检测出 $\text{PM}_{2.5}$ 中的总有机碳质组分。

收稿日期: 2015-01-15; 修回日期: 2015-03-11

基金项目: 广州市科学研究专项重点项目(201504010002)

* 通讯作者: 李 军, 博士, 副研究员, 研究方向: 环境有机地球化学, Tel: 020-85291508, E-mail: junli@gig.ac.cn

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

XT-1025 大流量大气采样仪(上海新拓分析仪器科技有限公司), 400 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker-er AVANCE III 400), 有机碳/元素碳(OC/EC) 分析仪(美国 Sunset Laboratory-4L), 元素分析仪(德国 Element vario EL III), 马弗炉(上海浦东跃欣科学仪器厂), 石英滤膜(英国 Whatman 公司), 天平 CPA225D(德国 Sartorius 公司, 精度 0.01 mg); 标准样品: 甘氨酸(美国 Sigma 公司), 苯甲酸(德国 Merck 公司)。

1.2 样品采集

太原样品采样点: 太原市小店区学府街的中国辐射防护研究院主楼楼顶, 楼高为 9 层, 距离学府街主干道直线距离约 50 m, 周边为商业区和居民区。新乡样品采样地点: 新乡市建设东路 46 号, 河南师范大学教学楼楼顶, 楼高为 5 层, 距离建设东路主干道直线距离约 150 m, 周边为学校 and 居民区。广州样品采样地点: 广州市天河区五山镇中科院广州地球化学研究所图书馆楼顶, 楼高为 4 层, 距离广园快速路主干道直线距离约 50 m, 周边为学校 and 居民区。采用撞击式空气动力学切割大流量采样仪和微孔石英纤维滤膜捕集大气中的 $\text{PM}_{2.5}$, 采样流量为 999 L/min, 石英滤膜在采样前于 450 °C 预烧 8 h 以去除可能的含碳有机物。为避免碳组分挥发, 分析前样品用铝箔纸密封于 -20 °C 冷藏。采样前后对滤膜称重, 使用电子微量天平称重 3 次。采样时长为 24 h, 起始时间: 太原为 2013 年 12 月 24 日, 新乡为 2014 年 1 月 22 日, 广州为 2014 年 1 月 25 日。

1.3 OC/EC 实验条件

用打孔取样器将滤膜切割成 1.5 cm² 大小的切片。通过 Sunset 有机碳/元素碳(OC/EC) 热光碳分析仪进行样品的 OC 和 EC 分析, 该仪器采用 NIOSH 5040 热光透射的分析方法(TOT)。其原理为: 在热光炉中, 先通入氦气流, 在无氧环境中, 逐步将样品加热至 250 °C(OC1), 500 °C(OC2), 650 °C(OC3) 和 850 °C(OC4), 使样品中的有机碳挥发, 然后在含 2% 氧气的氦气环境下, 分别于 650 °C(EC1), 750 °C(EC2) 和 850 °C(EC3) 对样品逐步加热使元素碳完全转化为 CO₂。无氧加热释放的有机碳经催化氧化炉转化生成的 CO₂ 和有氧加热时段生成的 CO₂ 均在还原炉中被还原成甲烷(CH₄), 再由火焰离子化检测器(FID) 定量检测。无氧加热时的焦化效应(也称为碳化), 可使部分有机碳转变为裂解碳(OPC)。为检测 OPC 的生成量, 用 633 nm 激光全程照射样品, 测量加热升温过程中透射光强度的变化, 以初始光强为参照, 准确测定 OC 和 EC 的分离点。每天样品测试开始和结束时均用已知量的 CO₂ 气体对仪器进行校准, 同时每天测试 1 个标准样品, 每个样品重复测试。标准样品和重复测试样品的 TC 偏差均在 5% 以内; OC 与 EC 的偏差均在 10% 以内。所有样品的测定结果均进行野外空白校正。

1.4 元素分析实验条件

元素分析实验在 Element vario EL III 元素分析仪上完成, 采用 CHN 模式, 燃烧时间为 70 s, 称取 10 mg 样品用锡舟包好置于仪器样品盘上, 样品在 950 °C 高温下的氧气环境中经催化氧化而燃烧分解, 生成气体中的非检测气体被去除, 被检测的不同组分气体通过特殊吸附柱分离, 再使用热导检测器对相应的气体进行分别检测, 氦气作为载气和吹扫气。每个样品测试开始和结束时均用苯甲酸标准品对仪器进行校准, 同时每个样品进行重复测试。标准样品和重复测试样品的结果偏差均在 5% 以内。所有样品的测定结果均进行标准曲线和空白校正。

2 结果与讨论

2.1 前处理条件的优化

^{13}C 固体核磁共振实验信号强度与样品的含碳量直接相关, 样品(OC, EC 数据见表 1) 处理后准备核磁实验。实验发现, 采样滤膜直接用玛瑙研钵研磨, 用元素分析仪分析, 测得样品的含碳量很低。以此样品进行核磁实验, 耗时长且信号强度很弱。为提高信号强度, 将样品从石英滤膜上剥离富集后, 用元素分析仪分析, 其含碳量提高了 2.4~4.1 倍(见图 1)。对从石英滤膜上剥离富集前后的太原样品进行 ^{13}C 固体核磁共振实验, 扫描 10 000 次的结果对照, 发现剥离富集后信号强度显著增强。

表1 太原、新乡和广州地区冬季样品的 PM_{2.5}, OC, EC 数据Table 1 PM_{2.5}, OC, EC concentrations of samples obtained from Taiyuan, Xinxiang and Guangzhou

Sample	Date	PM _{2.5} (μg · m ⁻³)	OC (μg · m ⁻³)	EC (μg · m ⁻³)	TC (μg · m ⁻³)	OC/EC
Taiyuan	2013. 12. 24	609	120. 175	13. 507	133. 682	8. 897
Xinxiang	2014. 1. 22	348	56. 948	10. 393	67. 342	5. 479
Guangzhou	2014. 1. 25	87	29. 126	3. 945	33. 171	7. 383

2.2 ¹³C NMR 实验条件的优化

¹³C 固体核磁共振实验分析在 Bruker AVANCE III 400 MHz 超导核磁共振仪上完成, 采用 CP/MAS 固体双共振探头, 4 mm ZrO₂ 转子, MAS 转速为 (5 ± 0.003) kHz, ¹³C 的检测共振频率为 100.613 MHz, 以标准物 Glycine(甘氨酸) 标定化学位移。采样时间为 12.4 μs, 谱宽为 100 kHz, 90° 脉宽 4 μs, 循环延迟时间为 5 s, 优化 TOSS 参数, 180° 脉宽 10 μs 时, 旋转边带峰面积占比由 22.2% 降至小于 5%, 边带抑制效果较好(见图 2)。扫描 100 次, 数据用 Bruker Topspin 2.1 软件处理。对太原样品富集处理后分别扫描 50 000 次, 100 000 次, 150 000 次, 结果表明扫描 100 000 次时信号强度已达到定性定量要求。

2.3 ¹³C NMR 谱图

将样品从石英滤膜上剥离富集, 研磨后的样品装入 4 mm ZrO₂ 转子, 在优化条件下各样品的 ¹³C NMR 分析谱图如图 3 所示。根据化学位移解析各样品中有机质的碳质组成^[14], 结果见表 2。

总体显示, 烷基碳、烷基取代芳香烃碳和氧取代的芳烃或酚醛树脂类碳是这 3 个城市冬季大气 PM_{2.5} 样品中有机质的主要组成成分。这几类化合物是各种燃烧源排放的共有产物^[15], 说明大气有机质污染来源具有多样性。太原市与新乡市样品的核磁图谱有相似性, 这与两市的地理位置较近, 以及采样时均处于冬季采暖期间有关。其中太原市样品中氧取代的芳烃或者酚醛树脂类碳所占比例在 3 个城市中最高, 总芳碳占比近 50% (见表 2)。有研究表明, 生物质燃烧排放最多的组分是羧酸类化合物和甲氧基酚类化合物^[16], 结合其 OC/EC (8.897), 推测除煤燃烧排放外, 生物质燃烧也是太原冬季中大气 PM_{2.5} 有机质的主要来源之一。新乡市样品的羰基类碳所占比例与太原相似, 烷基碳的比例增高, 结合其 OC/EC (5.479), 推测除了燃煤和生物质燃烧外, 机动车排放也是新乡冬季大气 PM_{2.5} 有机质的主要来源之一。广州市样品中烷基碳占比最高, 且羟基碳在 3 个城市中最高, 表明含醇或糖类物质高于其他两市。结合其 OC/EC (7.383), 广州冬季无采暖期, 推测除机动车尾气排放外, 生物排放是广州冬季大气 PM_{2.5} 有机质的主要来源之一。

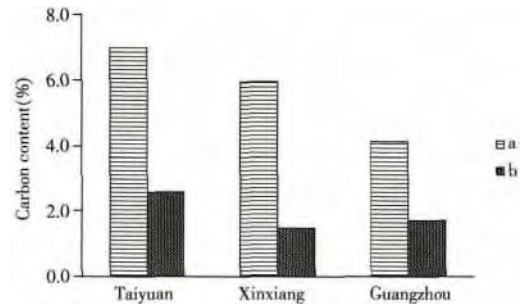


图1 从石英滤膜上剥离富集前后的样品含碳量

Fig. 1 Carbon content of the sample before and after enrichment

a. after enrichment(剥离富集后); b. before enrichment(剥离富集前)

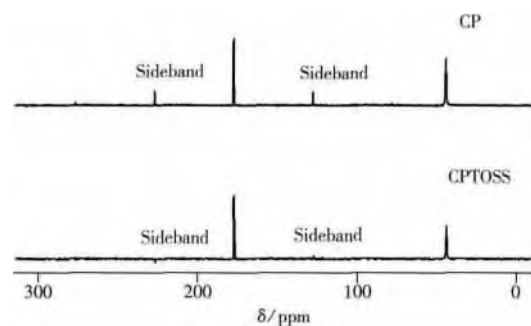


图2 甘氨酸标样的 CP 和 CPTOSS 实验结果

Fig. 2 NMR spectra of glycine from CP and CPTOSS experiments

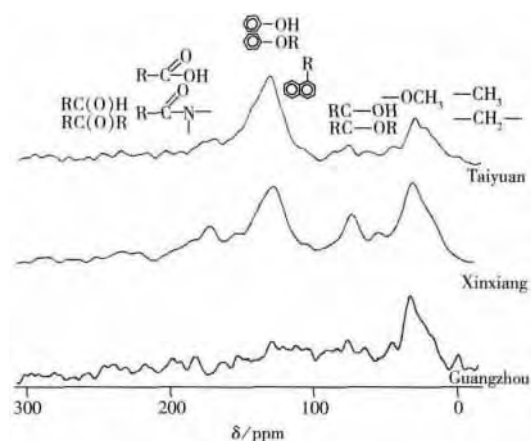
图3 太原、新乡和广州地区冬季灰霾期 PM_{2.5} 的 ¹³C NMR 图谱Fig. 3 ¹³C NMR spectra of PM_{2.5} during winter's haze period of different regions

表 2 太原、新乡和广州地区冬季灰霾期 $\text{PM}_{2.5}$ 中的碳质组分变化Table 2 Variations of carbonaceous component in $\text{PM}_{2.5}$ during winter's haze period of Taiyuan, Xinxiang and Guangzhou

Sample	Alkyl carbons (烷基碳, 0~50 ppm)	Methoxyl carbons (甲氧基 碳, 50~60 ppm)	Hydroxyl carbons (羟基 碳, 60~90 ppm)	Aromatic carbons (芳香烃 碳, 90~110 ppm)	Alkyl-substituted aromatic carbons(烷基 取代芳香烃 碳, 110~130 ppm)	Oxygen-substituted aromatic or phenolic carbons (氧取代的芳族或 酚醛树脂碳, 130 ~160 ppm)	Carboxylic carbons (羧化碳, 160~188 ppm)	Carbonyl carbons (羰基碳, 188~230 ppm)
Taiyuan	21.97	1.59	6.60	2.82	19.17	30.30	10.63	6.80
Xinxiang	28.78	4.03	13.12	5.17	13.30	17.21	11.17	7.22
Guangzhou	36.86	3.73	16.14	9.23	11.69	10.58	5.50	6.75

3 结 论

本文建立了 ^{13}C 固体核磁共振技术检测 $\text{PM}_{2.5}$ 中总有机碳质组分的分析方法。该方法操作简单, 检测速度较快, 准确度较高, 可以满足大气气溶胶总有机成分的检测要求。同时也为大气沉降物、土壤有机质、页岩等环境和地质样品中的总有机成分检测提供了参考。

参考文献:

- [1] Tian Y Y, Qiao Y Y. *Mod. Chem. Ind.* (田原宇, 乔英云. 现代化工), **2013**, 33(9): 1-4.
- [2] Huang H, Li S C, Cao J J, Zou C W, Chen X G. *Environ. Sci. Technol.* (黄虹, 李顺诚, 曹军骥, 邹长伟, 陈新庚. 环境科学与技术), **2005**, 28(3): 112-114.
- [3] Kanakidou M, Seinfeld J H, Pandis S N, Barnes I, Dentener F J, Facchini M C, Van Dingenen R, Ervens B, Nenes A, Nielsen C J, Swietlicki E, Putaud J P, Balkanski Y, Fuzzi S, Horth J, Moortgat G K, Winterhalter R, Myhre C E L, Tsigaridis K, Vignati E, Stephanou E G, Wilson J. *Atmos. Chem. Phys.*, **2005**, 5: 1053-1123.
- [4] Dai X L, Li D, Zhang L Z, Jiang S J, Yu Y J, Wang Y J, Dong L J. *J. Instrum. Anal.* (戴玄吏, 李丹, 章霖之, 蒋少杰, 余益军, 王延军, 董黎静. 分析测试学报), **2014**, 33(3): 349-353.
- [5] Cai X X, Wang B G, Tang X D, Liu H X. *J. Instrum. Anal.* (蔡小琼, 王伯光, 唐小东, 刘慧璇. 分析测试学报), **2010**, 29(9): 888-894.
- [6] Turpin B J, Saxena P, Andrews E. *Atmos. Environ.*, **2000**, 34: 2983-3013.
- [7] Decesaria S, Facchini M C, Fuzzi S, McFiggans G B, Coe H, Bower K N. *Atmos. Environ.*, **2005**, 39: 211-222.
- [8] Li Y C, Yu J Z, Ho S S H, Yuan Z B, Lau A K H, Huang X F. *Atmos. Res.*, **2012**, 118: 41-51.
- [9] Decesari S, Fuzzi S, Facchini M C, Mircea M, Emblico L, Cavalli F, Maenhaut W, Chi X, Schkolnik G, Falkovich A, Rudich Y, Claeys M, Pashynska V, Vas G, Kourtev I, Vermeylen R, Hoffer A, Andreae M O, Tagliavini E, Moretti F, Artaxo P. *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6: 375-402.
- [10] Tagliavini E, Moretti F, Decesari S, Facchini M C, Fuzzi S, Maenhaut W. *Atmos. Chem. Phys.*, **2006**, 6: 1003-1019.
- [11] Ziemba L D, Griffin R J, Whitlow S, Talbot R W. *Atmos. Environ.*, **2011**, 45: 7319-7329.
- [12] Chalbot M C, Nikolich G, Etyemezian V, Dubois D W, King J, Shafer D, Gamboa da Costa G, Hinton J F, Kavouras I G. *Environ. Pollut.*, **2013**, 181: 167-171.
- [13] Fan X J, Song J Z, Peng P A. *Chemosphere*, **2013**, 93: 1710-1719.
- [14] Zhao J P, Peng P A, Song J Z, Ma S X, Sheng G Y, Fu J M. *Atmos. Environ.*, **2011**, 45: 5612-5620.
- [15] Gu Z P. *Compositional Variations of Solvent-Extractable Organic Compounds in $\text{PM}_{2.5}$ and Their Application in Source Apportionment*. Shanghai: Shanghai University(顾泽平. 大气细颗粒物有机质组成的变化规律及其在源解析中的应用. 上海: 上海大学), **2009**.
- [16] Xie S D, Yu M, Jiang M. *Acta Scientiae Circumstantiae*(谢绍东, 于森, 姜明. 环境科学学报), **2006**, 26(12): 1933-1939.