

PM_{2.5} 中水溶性离子的采样与测定综述

何咏¹, 王莹², 陈雪¹, 郝伟^{3*}

(1. 北京市环境保护科学研究院 国家城市环境污染控制工程技术研究中心, 北京 100037;
2. 重庆恒鼎环境检测有限公司, 重庆 400043; 3. 北京市水文地质工程地质大队, 北京 100195)

摘要: 目前, PM_{2.5}中水溶性离子的测定分析方法已逐渐成熟, 但在采样、前处理和分析方法等环节尚有许多关键步骤需要关注。因此, 结合近年来探讨环境空气 PM_{2.5}中水溶性离子组分的采样膜、采样器以及检测分析方法的研究进展, 对 PM_{2.5}中水溶性离子组分的采样和测定过程进行综述, 且重点分析探讨了采样膜采集性能、采集器关键参数、膜前处理与提取、离子分析与检测条件优化以及质量保证与控制等主要环节。

关键词: PM_{2.5}; 水溶性离子; 采样; 测定; 综述

中图分类号: TS272.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-5639 (2019) 06-0091-06

DOI: 10.14091/j.cnki.kmxyxb.2019.06.017

Reviews for Sampling and Determination of Water Soluble Ions in PM_{2.5}

HE Yong¹, WANG Ying², CHEN Xue¹, HAO Wei^{3*}

(1. National Engineering Techniques Research Center of Urban Environmental Pollution Control, Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection, Beijing, China 100037;
2. Chongqing Hengding Environment Detection Co., Ltd., Chongqing, China 400043;
3. Hydrogeology and Engineering Geology Team of Beijing, Beijing, China 100195)

Abstract: At present, the methods for determination and analysis on water soluble ions have been mature but attentions are needed on some critical process, such as sampling, pretreatment and analysis methods. So combined with the recent research progress of PM_{2.5} sampling membrane, samplers and detection methods for water-soluble ionic components in ambient air PM_{2.5}, we summarized the sampling and determination of water-soluble ionic components in PM_{2.5}, mainly discussing the the sampling membrane's performance, the collector's key parameters, membrane pretreatment and extraction, ion analysis and detection conditions optimization and the quality assurance and control of the detection process.

Key words: PM_{2.5}; water soluble ions; sampling; determination; review

PM_{2.5}由于其粒径小、毒性大, 近年来已成为大气颗粒物研究领域的重点。虽然其对人体心肺等损伤的毒性机制至今仍未完全阐明, 但是由其引起的局部和系统炎症作用已有研究阐述。PM_{2.5}会对变应性鼻炎模型鼻黏膜黏液分泌功能及超微结构产生影响^[1], 增加心血管疾病风险以及心血管疾病的发病率和死亡率^[2-3]。而水溶性离子为 PM_{2.5}中主要组成成分, 占比达到 56%^[4], 因此, 对其水溶性离子组分构成和时空分布特征已成为当前研究

及监测的热点^[5-7]。目前, 对 PM_{2.5}中水溶性离子的测定分析方法已逐渐成熟, 但在采样、前处理、数据分析等环节上还有很多关键步骤需要关注。随着监测数据的全国联网和大数据发展的迫切需求, 本文拟对 PM_{2.5}中水溶性离子组分的采样和测定过程进行概述, 主要从样品采集、前处理方法以及离子分析方法几个方面进行分析探讨, 旨在为全国联网监测分析 PM_{2.5}中水溶性离子组分构成与时空分布特征提供技术参考。

收稿日期: 2019-05-23

作者简介: 何咏 (1985—), 女, 湖南涟源人, 助理研究员, 主要从事环境污染物检测分析研究。

* 通讯作者: 郝伟 (1983—), 女, 河南方城人, 助理研究员, 主要从事环境污染物检测分析研究, E-mail: hao-wei2005@126.com.

1 样品采集

1.1 采样膜

当分析目标物为采样膜上富集的水溶性离子, 提取样品时, 需将目标离子从采样膜上转移到水溶液中。因此, 采样膜一般采用亲水性材料, 使样品在提取阶段水分子能够完全提取目标离子组分。若滤膜的材质亲水性较低, 则需要对样品膜添加少量的乙醇进行亲水处理, 从而提升样品中目标离子的提取率。我国环境空气颗粒物中离子的测定标准^[8-9]对采样膜的规定是: 空白值较低的玻璃纤维、石英或其他材质的滤膜, 并能满足颗粒物采样技术要求。有研究^[10-11]表明, 特氟龙膜和尼龙膜的质量以及对气流阻力均较石英膜好, 特氟龙膜空白值低、采集效率更高, 更适合于质量浓度低的目标组分测量。而石英膜本底较高, 需要预先高温灼烧去除本底并在分析时扣除样品空白值。此外, 进口膜本底空白一般优于国产膜。

1.2 采样器

采样器主要由采样头、采样泵和流量计等部件组成。在采样过程中, 采样器的切割性能是其主要评判指标。目前, 在采样器的设计中, 通常只关注切割效率的表征指标为 50% 时所对应的斯托克斯数。而斯托克斯数与颗粒物被切割的效果成正比, 其数值越小, 效果越差; 反之, 数值越大, 效果越好。冯建儿等^[12]对颗粒物采样器结构参数对切割性能的影响进行了分析, 指出在相同切割粒径下, 采样器流量与采样器喷嘴直径成正比; 在相同流量下, 采样器切割粒径与采样器喷嘴直径成正比。随着颗粒物在采集过程中的富集饱和, 采样器流量的恒流控制也是准确测定目标物的关键因素。占杨杨^[13]对目前应用较为广泛的美国赛默飞 1405 型在线颗粒物监测仪、2300 型四通道采样器以及武汉天虹 TH-150F 采样器进行对比分析, 结果表明使用同品牌、同型号仪器的批量采样数据的相对标准偏差较小。同时采样温度、压力和相对湿度都有可能影响到部分组分的热力学平衡^[14-15], 从而对离子组分的采集效率造成差异。

2 样品前处理

2.1 采样膜质量称量与剪切

采样前将采样膜置于恒温干燥箱中平衡 24 h

以上, 之后称量初始质量, 采样后, 在相同条件下平衡同等时间后再次称量其质量 (重量), 得出膜增质量 (重量), 最后根据膜增质量、采样体积以及离子组分水溶后测定值, 然后计算 $PM_{2.5}$ 中水溶性离子的质量浓度。有研究^[16-17]表明, $PM_{2.5}$ 中水溶性离子具有吸湿性, 采样膜含水率会影响称量质量的结果, 但目前还没有较好的方法对采样膜含水率进行测量。称量质量后, 采样膜使用陶瓷切刀或者金属切刀进行剪切。切刀的材质不会造成目标组分污染, 但切刀使用前要用乙醇清洗。此外, 当同一个样品需采用多种方法进行分析时, 同样需对采样膜进行切割, 而对圆形采样膜切割时必须通过采样膜中心, 使其呈扇形。

2.2 样品提取

样品提取方法有水浴振荡提取、水浴超声提取等。水浴超声法是利用超声波的空化作用、机械效应和热效应等使目标组分从介质中释放、扩散和溶解, 该方法的提取效率比水浴振荡提取法高。因此, 水浴超声提取是目前提取 $PM_{2.5}$ 中可溶性离子的常用方法。在提取过程中, 对于亲水性较差的样品膜, 应使用少量乙醇浸润整个膜进行亲水处理后, 再加入提取液, 注意提取液要尽量少, 避免待测组分质量浓度过度稀释导致待测组分不能够准确定量。此外, 由于超声时间越长, 超声仪中水温会逐渐升高, 为保证水溶性离子组分的充分溶出, 同时避免部分半挥发组分挥发, 超声时间一般为 10 ~ 20 min。同时, 由于大多数沉淀物位于膜纤维中, 为确保待测组分充分溶出, 超声过程中需要不时晃动提取瓶。

3 分析方法

3.1 常用离子分析方法

对于常规离子的检测, 可以用传统的分光光度法、电极法、滴定法等。近年来, 随着分析仪器的发展, 出现了离子色谱法、液相色谱法、气相色谱法等; 随着光学、核磁学的研究发展, 还出现了化学发光法、荧光探针法、核磁共振法等。由于检测方法较多, 因此本文将近期文献^[18-23]报道的主要离子检测分析方法汇总于下表 1。其中传统化学法具有准确性高、局限性小、成本低, 以及对部分离子检出限更低的优点, 但其对样品量、试剂、样品基质、人员操作等具有较高要求; 仪器分析法

通常具有操作简便、分析速率快、灵敏度高、满足批量检测要求,但测定结果的误差较大,受样品基质干扰大,前处理过程较复杂;化学发光法对试剂输送、传感器、光电倍增管等硬件具有较高要求;荧光探针法适用于基质复杂的样品,但探针选择性、荧光强度和灵敏度是其主要局限因素。

由于离子色谱法具有所需样品量少,一次进样

可分析多种离子的优点,符合大气样品中的离子成分复杂、质量浓度较低、且无法大量收集的特点,因此常使用离子色谱法对大气样品中的离子进行分析。离子色谱法在大气样品中的应用方法如表2所示。对于大气颗粒物可溶性离子分析,我国已发布了离子色谱法测定大气颗粒物样品中的8种阴离子和6种阳离子的标准规范。

表1 离子检测分析方法一览表

序号	分析指标*	常用分析方法
1	氟离子	离子选择电极法、氟试剂分光光度法、离子色谱法、反相-高效液相色谱法、气相色谱法
2	氯离子	硝酸银滴定法、硫氢酸汞分光光度法、离子色谱法、原子吸收法、电位滴定法、浊度法
3	溴离子	分光光度法、硝酸银滴定法、碘量法、离子色谱法
4	亚硝酸根离子	重氮偶合分光光度法、荧光法、化学发光法、高效液相色谱法、离子色谱法
5	硝酸根离子	紫外分光光度法、化学发光法、荧光法、离子色谱法、高效液相色谱法
6	亚硫酸根离子	间接碘量法、化学发光法、荧光法、离子色谱法
7	硫酸根离子	间接碘量法、分光光度法、比浊法、重量法、离子色谱法
8	磷酸根离子	离子选择电极法、分光光度法、离子色谱法、核磁共振磷谱法
9	铵离子	分光光度法、离子色谱法、气相分子吸收光谱法
10	金属离子(锂、钠、镁、钙、钾)	原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、离子选择电极法、分光光度法、滴定法、气体容量法、火焰光度计法、离子色谱法、荧光探针法

注:*分析指标根据我国已发布的离子色谱法测定环境空气中颗粒物中水溶性离子标准选取。

表2 离子色谱法在大气样品中的应用方法

序号	方法编号	方法名称	标准类型
1	NIOSH—5173, NIOSH—6005, NIOSH—6011, NIOSH—6701, NIOSH—7604, NIOSH—7903	甲酸;碘;溴、氯;氨;六价铬;无机酸	美国职业安全与健康国家研究所标准方法
2	ID—104, ID—108, ID—177, ID—180 ID—182, ID—188, ID—190	车间空气中的二氧化硫、溴、碘、磷化氢、二氧化氮、氨、氧化氮	美国职业安全与健康署标准方法
3	D4856—88, D5281—92	离子色谱法测定车间空气中的硫酸雾;室外环境、工作场所和室内空气中六价铬的采集与分析	美国材料与试验协会标准方法
4	—	颗粒物(PM _{2.5})物种形成指导文件(最终草案)	美国环保局
5	GBZ/T 160.36—2004	工作场所空气有毒物质测定:氟化物	中华人民共和国国家职业卫生标准方法
6	GBZ/T 160.37—2004	工作场所空气有毒物质测定:氯化物	中华人民共和国国家职业卫生标准方法
7	GBZ/T 160.85—2007	工作场所空气有毒物质测定:碘及其化合物	中华人民共和国国家职业卫生标准方法
8	HJ 544—2016	固定污染源废气 硫酸雾的测定:离子色谱法(暂行)	中华人民共和国环境行业标准方法
9	HJ 549—2016	环境空气和废气 氯化氢的测定:离子色谱法(暂行)	中华人民共和国环境行业标准方法

续表 2			
序号	方法编号	方法名称	标准类型
10	HJ 799—2016	环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（F ⁻ ，Cl ⁻ ，Br ⁻ ，NO ₂ ⁻ ，NO ₃ ⁻ ，PO ₄ ³⁻ ，SO ₃ ²⁻ ，SO ₄ ²⁻ ）的测定：离子色谱法	中华人民共和国环境行业标准方法
11	HJ 800—2016	环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（Li ⁺ ，Na ⁺ ，NH ₄ ⁺ ，K ⁺ ，Ca ²⁺ ，Mg ²⁺ ）的测定：离子色谱法	中华人民共和国环境行业标准方法
12	HJ 779—2015	环境空气 六价格的测定：柱后衍生离子色谱法	中华人民共和国环境行业标准方法
13	DB12/T 798—2018	工作场所空气中乙醇胺的测定：离子色谱法	天津市市场和质量监督管理委员会
14	DB12/T 797—2018	工作场所空气中三氯氧磷的测定：离子色谱法	天津市市场和质量监督管理委员会

3.2 离子色谱法

3.2.1 离子色谱分析条件

在色谱分析的过程中普遍存在着分离度、干扰峰、出峰时间与顺序等影响分析测定结果的因素，因此需要对分析条件进行确认和优化，从而得到最佳检测分析方法，同时也可用传统化学分析法或其他方法作为补充验证。

1) 分离柱和淋洗系统的选择。根据目标组分的分子结构、性质和样品基体情况选择合适的分离柱和淋洗系统是准确定性、定量的关键。而离子分离方式主要有离子交换、离子排斥、离子对、反相分离等，对于常规水溶性离子分析，主要采用离子交换方式来实现分离。离子的交换洗脱主要与分离柱固定相中的功能基有关，阴离子交换分离柱固定相的功能基一般为季铵基，主要包括烷基季铵和烷醇季铵；阳离子交换分离柱固定相的功能基主要有磺酸基、羧酸基、膦酸基和冠醚基。而淋洗液类型与仪器类型和分离柱填充物种类相关，淋洗液应有一定洗脱能力且与被测离子有性质差异，环境样品中常用的 Themo 分离柱与淋洗液如表 3 所示。阴离子常用的淋洗液有氢氧化物、碳酸盐（Na₂CO₃，NaHCO₃）、硼酸盐等，由于烷醇季铵功能基对氢氧根具有亲和力，因此常用于氢氧化物淋洗体系，烷基季铵则主要用碳酸盐作为淋洗液；阳离子常用淋洗液有盐酸、硝酸、硫酸、甲基磺酸等。由于在检测过程中，样品中的强保留物质可能会在分离柱上堆积使其柱效降低，其表现为容量降低、分离度变差、保留时间缩短、背景值和噪音值增大、出现

鬼峰以及峰型拖尾等。

表 3 环境样品中常用的 Themo 分离柱功能基与淋洗液

序号	分离柱类型	功能基	疏水性	淋洗液
1	IonPac AS9A-HC	烷基季铵	中低	碳酸盐
2	IonPac AS14A	烷基季铵	中	碳酸盐
3	IonPac AS11-HC	烷醇季铵	中低	氢氧化物
4	IonPac AS15	烷醇季铵	中高	氢氧化物
5	IonPac AS16	烷醇季铵	非常低	氢氧化物
6	IonPac AS19	烷醇季铵	低	氢氧化物
7	IonPac CS12A	羧酸和膦酸	中	盐酸或甲基磺酸
8	IonPac CS16	羧酸	中	甲基磺酸

2) 色谱条件优化。确定淋洗液与分离柱后，改变淋洗液浓度、淋洗液流速是实现目标峰分离、排除干扰的主要方法。目标峰的分度在 1.3 以上视为完全分离。淋洗液流速改变会使出峰时间、离子间分离度改变，流速增大，洗脱时间缩短，分离度变小；调节淋洗液浓度能改变离子洗脱和洗脱顺序，浓度增大，离子洗脱较快，且多价离子受影响的程度往往大于一价离子^[24]，从而改变了洗脱顺序。由于加快分析时间和保证分离度存在矛盾关系，因此梯度淋洗是解决这一矛盾，实现目标物的有效分离，同时又能达到快速洗脱全部离子的常用技术。

3) 有机改进剂。增加有机改进剂可改善待测离子的分离效果。改进剂的作用主要有：(a) 减小疏水性离子与固定相表面的吸附作用，改变离子的保留特性，从而改变洗脱顺序、峰形和分离度；(b) 调节弱酸或弱碱溶质的离子化程度，改善样

品的溶解性, 扩大应用范围. 经常使用的有机溶剂为乙腈、乙醇、甲醇、异丙醇和四氢呋喃等, 若需在较长的洗脱时间来改善分离度, 一般选用甲醇; 若为缩短保留时间, 则可选用乙腈; 异丙醇对树脂聚合物的溶胀作用大于甲醇, 在低质量浓度时, 异丙醇对离子交换作用的调节性质与甲醇相似, 而在高质量浓度时, 其会变成类似乙腈的溶胀溶剂; 乙醇的性质在甲醇与乙腈之间, 其溶剂化作用和对离子交换的影响也较甲醇小. 此外, 还要注意分离柱和抑制器是否与所用改进剂的种类和质量浓度(或体积分数)匹配, 其原因是很多柱子不与有机溶剂匹配或只在某一质量浓度(或体积分数)范围匹配^[25-30].

3.2.2 样品检测

在样品检测过程中, 标准曲线应使用认证标准物质进行配置与验证, 质量浓度范围根据试验样品的质量浓度设定. 标准曲线拟合采用最小平方方法时, 质量浓度范围越宽, 高质量浓度范围的检测误差会给低质量浓度范围带来较大的影响, 导致检测值误差增大, 因此, 应分别制作低质量浓度和高质量浓度的标准曲线, 或检测 3~5 次标准空白液, 将其平均值固定为标准曲线的截距, 倾斜度用最小平方方法求出, 从而降低高质量浓度值对曲线的影响. 如分析铵离子时, 由于铵离子在水溶液中的分解平衡关系, 标准曲线为二次曲线, 其质量浓度范围越广, 标准曲线与实际值偏差就越大, 因此, 需要在较小标准曲线质量浓度范围内对铵离子进行定量分析.

4 质量保证与控制

4.1 灵敏度与重现性

$\text{PM}_{2.5}$ 样品目标组分含量较低, 为实现准确检测, 可增大进样量或采用浓缩进样方式以提高检测灵敏度, 但采用增大进样量时需要注意不影响分辨率以及水负峰不影响目标峰. 由于柱效降低会导致出峰时间偏离, 如果在较短时间内出现较大偏离(1 d之内出峰偏离时间达到 $\pm 5\%$ 以上), 离子峰形也会随之变化, 且多价离子比一价离子更易受到影响.

样品重复性是对同样条件下采集的样品进行测量, 以确保检测结果在平均值的 $\pm 15\%$ 以内, 若相差过大则检测值的可靠性存疑, 应对采样器流量稳定性、采样系统密封性以及仪器稳定性等进行逐项

排查.

4.2 质控样

由于大气 $\text{PM}_{2.5}$ 组成成分复杂, 为了综合验证检测方法, 可以通过分析与检测对象物质成分类似的标准物质或自制加标膜来验证方法准确性. 目前市场上难以获得大气 $\text{PM}_{2.5}$ 标准物质, 但可以使用饮用水、模拟雨水或者河流水的标准物质等. 而自制加标膜有以下两种方式: 1) 将混合液加到备用膜片上, 与样品同时分析. 2) 将一定体积与质量浓度的混合液加在采样备用膜上, 自然风干或放入干燥设备中干燥, 质量浓度值控制在检测下限或样品质量浓度值的 0.5~2.0 倍, 备用, 每张加标膜和 1 张空白膜为 1 组, 作为质控样, 或者与样品同时采样, 作为加标样分析. 在两个不同实验室采用方法 1) 进行质控分析, 相对误差均在 10% 以内, 效果满意. 方法 2) 对操作过程与环境条件要求较高, 偏差较大, 但可以对采样、样品预处理以及分析全过程进行控制, 因此比方法 1) 和使用水质标准物质进行质量控制更全面.

5 小结

1) 相关研究表明, 特氟龙膜和尼龙膜的质量以及对气流阻力均较石英膜大, 特氟龙膜空白值低、采集效率更高, 石英膜本底较高. 进口膜本底空白优于国产膜.

2) 相关研究表明, 在相同切割粒径下, 采样器流量与采样器喷嘴直径成正比; 在相同流量下, 采样器切割粒径与采样器喷嘴直径成正比. 使用同品牌、同型号仪器的批量采样数据的相对标准偏差较小.

3) 超声提取是 $\text{PM}_{2.5}$ 可溶性离子的常用提取方法. 提取亲水性较差的样品时, 应使用少量乙醇进行亲水处理.

4) 离子色谱分析要对分析参数进行优化和确认, 以得到最佳检测分析条件, 同时可用传统化学分析法或其他方法作为补充验证.

5) 综合验证检测方法, 可以通过分析与检测对象物质成分类似的标准物质或自制加标膜来验证方法准确性.

[参考文献]

- [1] 郭志强, 赵仁伍, 章如新, 等. $\text{PM}_{2.5}$ 对变应性鼻炎模型鼻黏膜黏液分泌功能及超微结构的影响 [J]. 临床

- 耳鼻咽喉头颈外科杂志, 2018, 32 (21): 1632 - 1635, 1640.
- [2] 赵肖奕. 北京市黑碳及 $\text{PM}_{2.5}$ 对代谢综合征患者心血管健康影响的临床及机制研究 [D]. 北京: 北京协和医学院, 2014.
- [3] HAMPEL R, BREITNER S, SCHNEIDER A, et al. Acute air pollution effects on heart rate variability are modified by SNPs involved in cardiac rhythm in individuals with diabetes or impaired glucose tolerance [J]. Environmental Research, 2011, 112: 177 - 185.
- [4] GUO S, HU M, ZAMORA M L, et al. Elucidating severe urban haze formation in China [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014, 111 (49): 17373 - 17378.
- [5] 陶俊, 张仁健, 董林, 等. 夏季广州城区细颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$ 和 PM_{10} 中水溶性无机离子特征 [J]. 环境科学, 2010, 31 (7): 1417 - 1424.
- [6] 魏玉香, 杨卫芬, 银燕, 等. 霾天气南京市大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子污染特征 [J]. 环境科学与技术, 2009, 32 (11): 66 - 71.
- [7] 刀谱, 张霖琳, 王超, 等. 京津冀冬季与夏季 $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$ 及其水溶性离子组分区域性污染特征分析 [J]. 环境化学, 2015, 34 (1): 60 - 69.
- [8] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气: 颗粒物中水溶性阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+}) 的测定 离子色谱法: HJ 800—2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [9] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气: 颗粒物中水溶性阴离子 (F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定 离子色谱法: HJ 799—2016 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.
- [10] 杨懂艳, 刘保献, 魏强, 等. $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子采样及前处理注意事项的探讨 [J]. 化学研究与应用, 2015, 27 (9): 1398 - 1402.
- [11] 杨复沫, 段凤魁, 贺克斌. $\text{PM}_{2.5}$ 的化学物种采样与分析方法 [J]. 中国环境监测, 2004 (5): 14 - 20.
- [12] 冯健儿, 杨冠玲, 何振江, 等. 颗粒物采样器切割性能分析 [J]. 硅谷, 2012, 5 (23): 167 - 168.
- [13] 占扬扬. 颗粒物采样器比对测试研究 [J]. 江西建材, 2017 (19): 253 - 256.
- [14] 杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 等. 2012—2013 年间北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析 [J]. 环境科学, 2015, 36 (3): 768 - 773.
- [15] 王念飞, 陈阳, 郝庆菊, 等. 苏州市 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的季节变化及来源分析 [J]. 环境科学, 2016, 37 (12): 4482 - 4489.
- [16] COUNTESS R J, WOLFF G T, STEVEN H C. The denver winter aerosol: a comprehensive chemical characterization [J]. J Air & Waste Manage Assoc, 1980, 30 (11): 1194 - 1200.
- [17] SPEER R E, BARNES H M, BROWN R. An instrument for measuring the liquid water content of aerosol [J]. Aerosol Sci Technol, 1997, 27: 50 - 61.
- [18] 刘建坤, 朱家平, 郑荣华. 水中亚硝酸根检测标准方法比较及其研究进展 [J]. 资源调查与环境, 2009, 30 (4): 301 - 305.
- [19] 廖德丰. 硝酸盐和亚硝酸盐的毒理学效应及检测技术研究进展 [J]. 生物学教学, 2013, 38 (12): 4 - 6.
- [20] 马兵兵, 苏中华, 弥海鹏, 等. 间接碘量法测定氧化铝生产流程样品铝酸钠溶液中硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根 [J]. 冶金分析, 2016, 36 (11): 41 - 45.
- [21] 瞿鹏, 李保新, 章竹君. 流通式化学发光传感器测定亚硫酸根 [J]. 分析试验室, 2004 (4): 19 - 21.
- [22] 卢爱民, 李小龙, 陈敏, 等. 核磁共振磷谱快速测定可乐饮料中磷酸根 [J]. 分析试验室, 2018, 37 (5): 604 - 606.
- [23] 陈志兵, 吴晴晴, 查郡, 等. 量子点荧光探针检测钙离子 [J]. 宿州学院学报, 2014, 29 (9): 88 - 89, 93.
- [24] 牟世芬, 刘克纳, 丁晓静. 离子色谱方法及应用 [M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [25] 屈锋, 刘克纳, 牟世芬. 离子色谱法同时测定柠檬酸发酵液中无机阴离子和有机酸 [J]. 环境化学, 1995 (5): 466 - 470.
- [26] 刘玉芬, 夏海涛, 徐玲玲. 离子色谱法测定啤酒中的 F^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 PO_4^{3-} [J]. 化学分析计量, 2003 (6): 31 - 32, 47.
- [27] 黄丽, 杨敏, 莫曦明, 等. 有机改进剂用于离子色谱法测定水中 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SCN^- 、 ClO_4^- 的研究 [J]. 中国卫生检验杂志, 2006 (4): 413 - 415.
- [28] 焦霞, 李秀玲, 陈永菁, 等. 离子色谱法测定六氟铋酸根离子 [J]. 分析测试学报, 2007 (4): 580 - 581, 584.
- [29] 蔡茜, 周俊波. 离子色谱法在盐碱分离中测定氯离子的应用 [J]. 无机盐工业, 2012, 44 (6): 49 - 51.
- [30] 刘雪平, 姜忠峰, 张岩, 等. 离子色谱法测定焦化废水中的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 和 SCN^- [J]. 化学试剂, 2013, 35 (8): 721 - 723, 726.