

大气气溶胶中溴、碘总量及其形态的提取和测定

徐思琦^{1,2} 谢周清² 刘崑¹ 杨红霞¹ 李冰^{*1}

¹(国家地质实验测试中心, 北京 100037) ²(中国科学技术大学极地环境研究室, 合肥 230026)

摘要 比较了超声纯水提取不同时间和多种密封提取条件下大气气溶胶样品滤膜中溴、碘形态稳定性和提取率。结果表明: 密封提取方法的提取率高于超声提取方法, 但有可能破坏了某种未知的有机碘形态; 在长时间纯水超声条件下, 醋酸纤维 (CF) 空白滤膜加标回收中 Γ 形态不稳定。因此, 纯水超声提取 5 min 为最佳提取条件。对比醋酸纤维 (CF) 和玻璃纤维 (GF) 空白滤膜加标回收实验发现, 各种提取条件下 GF 材质对样品中溴、碘形态稳定性的干扰比 CF 材质小。在优化大气气溶胶溴、碘形态提取方法的基础上, 建立了 HPLC-ICP-MS 测定大气气溶胶中 $B\ O_3^-$ 、 $B\ r^-$ 、 $I\ O_3^-$ 和 Γ 的方法, 并对合肥地区气溶胶样品中溴、碘总量及形态进行测定。合肥地区气溶胶中溴和碘总量浓度分别为 883 和 231 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ 。其中, $B\ r^-$ 占总溴的 69%, $B\ O_3^-$ 未检出; 70% 的碘为未知形态, 包括可溶性有机碘和不可溶性碘。

关键词 气溶胶; 溴; 碘; 形态; 高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱

1 引言

大气中的碘涉及对流层中多种光化学反应, 与臭氧层的破坏、海洋边界层云凝结核的生成等关系密切, 并影响全球反照率 (Earth's albedo) 和全球气候^[1~3]。大气中的碘主要以气溶胶颗粒物干沉降和降水的方式离开大气进入下一步循环, 气溶胶颗粒物和降水由此成为大气碘化学研究对象之一。目前, 降水中碘形态的测定方法已较为成熟。但大气颗粒物中碘存在形态的研究较少, 已公布的数据也与烟雾室模拟实验结果有很大差异^[4,5]。因此, 大气碘化学机理及气溶胶中碘存在形态仍然有待深入研究。大气中的溴不仅涉及平流层中的臭氧耗减并可能与两极地区春季大气中气态元素汞浓度突降 (汞耗减事件) 有关^[6~8]。Xie 等^[9]发现大气中汞与溴原子的反应对气态元素汞的损耗率有决定性影响, 并对其反应机理进行了大气化学模式研究。Sturges 等^[10]曾报道北极地区的 Alert 和 Alaska 地区大气气溶胶中溴 $B\ r^-$ 占总溴的 68%。此后其他地区大气气溶胶颗粒物中 $B\ r^-$ 形态的实测数据少有研究报道。

从早期 Lucia^[11]和 Truesdale^[12]等使用电化学和分光光度法分别测定海水中 Γ 和 $I\ O_3^-$ 开始, 到近年来 Gilfedder 等^[13]使用了离子色谱-电感耦合等离子体质谱 (IC-ICP-MS) 进行降水和气溶胶中溴、碘形态的测定, 溴和碘形态分析的检出限、重现性以及可靠性都得到了显著改善。HPLC-ICP-MS 测定溴和碘形态因其流程简单、灵敏度高、检出限低, 已成为检测气溶胶中溴和碘形态的主要技术。但对于气溶胶中溴和碘形态的提取步骤, 已发表的文献方法各异, 所以不同条件下气溶胶中溴和碘形态的提取结果也存在较大差异。如 Baker 等^[14]发现室温超声纯水提取 5 min 条件下, 提取到的可溶性碘占气溶胶碘 23%, 而热水 (95 $^{\circ}\text{C}$) 搅动 3 min 提取到可溶性碘则达到总碘的 70%。因此有必要对大气气溶胶中溴和碘形态的提取方法进行详细研究。本研究考察了室温超声纯水提取不同时间和不同温度、时间密封提取大气气溶胶中溴和碘形态的提取率及形态稳定性, 筛选出最佳提取条件, 建立了 HPLC-ICP-MS 测定大气气溶胶中溴和碘形态的方法, 并对合肥地区 12 个大气气溶胶样品中的溴碘总量及形态进行分析测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

TH-1000C2 型大容量气溶胶总悬浮颗粒采样器 (武汉天虹智能仪表厂); KQ-500DB 型数控超声仪

2009-07-20 收稿; 2009-10-26 接受

本文系国家自然科学基金 (Nos. 40773048, 40776001) 和国家地质实验测试中心基本科研业务费项目 (No. 2008CSJ01) 以及教育部全国百篇优秀博士论文资金 (No. 200354) 资助

* E-mail: libing@126.com

(昆山市超声仪器有限公司); 7500a型电感耦合等离子体质谱仪、1100型高效液相色谱仪(美国 Agilent公司); 7725型手动进样器(美国 Rheodyne公司)。分离柱分别为离子交换(IC)色谱柱 ICS-A2G(保护柱)和 ICS-A23(分离柱)(日本 Y am aka公司)以及体积排阻(SEC)色谱柱 TSK G3000PW(日本 Tosoh公司)。

BrO_3^- , Br^- 及 IO_3^- , I^- 标准溶液: 以 KBrO_3 , KBr 和 KIO_3 , KI 分别配制 0.8 和 1.270 g/L(以 Br 、 I 计)的储备液, 0.01% KOH 介质。使用时逐级稀释至所需浓度, 纯水或 5% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 介质的标准溶液。流动相: 4.71 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液 (pH 9.4) 供体积排阻色谱使用。4.71 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液, 用乙酸溶液调节至 pH 8.0 后供离子交换色谱使用。所用试剂均为优级纯, 所用溶液均用经 Milli-Q 装置纯化 ($> 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 后的纯水配制。

用于采集大气气溶胶的滤膜有两种, 分别是 20 cm \times 25 cm 的 Whatman41 醋酸纤维滤膜 (CF) 和 Whatman EPM 2000 玻璃纤维滤膜 (GF)。GF 在采样前经过 300 $^\circ\text{C}$ 烘烤 24 h 以去除有机质。CF 采样前未经任何处理。

聚四氟乙烯坩埚和玻璃试管以及玻璃烧杯等器皿用 30% HNO_3 溶液煮沸 30 min, 然后再用去离子、纯水充分洗净, 烘干备用。

2.2 仪器工作参数

大容量气溶胶总悬浮颗粒采样器采样流量 1.05 m^3/min , 数控超声仪工作频率 40 kHz, 电功率 500 W。ICP-MS 工作参数: 射频功率 1350 W; 采样深度 6 mm; Babington 型雾化器; 载气流速 1.10 L/min; 采样模式: 时间分辨; 采样时间 650 s。离子交换 (IC) 色谱条件: ICS-A2G 保护柱与 ICS-A23 分离柱; 流速 0.8 mL/min; 进样量 1 mL。体积排阻 (SEC) 色谱柱条件: TSK G3000PW 色谱柱; 流速 0.8 mL/min; 进样量 20 μL 。

采用 Agilent 7500a ICP-MS 仪器的 Shield Torch 技术提高灵敏度, 以进一步降低方法检出限, 满足痕量溴、碘形态分析需求。在高灵敏度条件下仪器灵敏度达到 $Y(89) > 500 \text{ M cps/ppm}$ 。IC 色谱柱进样量为 1 mL 时, BrO_3^- , Br^- , IO_3^- 及 I^- 的检出限为 0.032, 0.063, 0.008 和 0.012 $\mu\text{g/L}$ (以 Br 、 I 计)。

2.3 样品采集

所有气溶胶样品采集于合肥中国科学技术大学校园内第一教学楼楼顶。样品按照文献 [15] 的污染控制程序从采样器中取出后, 密封在清洁的自封袋中, 放入冰箱中冷藏保存。其中 CF 样品共计 13 个, 编号为 A84~A96 (其中, A95 和 A96 在建立方法阶段已耗尽), 大气抽取体积为 687~1561 m^3 ; GF 样品 1 个, 编号为 g10705, 大气抽取体积为 4822 m^3 。

2.4 气溶胶样品中溴、碘总量分析

大气气溶胶样品中的溴、碘总量采用文献 [16] 建立的稀氨水密封溶解方法进行前处理。依据样品采样体积不同, 取 0.8~3 cm^2 滤膜样品放入 10 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 加入 5 mL 10% 氨水, 盖上盖, 放入不锈钢缸套内, 拧紧钢套盖。将钢套放入烘箱, 在 185 $^\circ\text{C}$ 加热 15 h, 取出自然冷却后定容至 10 mL, 摇匀, 干过滤后的溶液直接在 ICP-MS 上测定。空白同样处理。测定时在线加入 ^{185}Re 作为内标。

2.5 气溶胶样品中溴、碘形态分析

大气气溶胶样品中溴、碘的形态分析, 首先需要选择合适的样品处理方法。如何保证样品中溴、碘形态能完整无损的被提取出来是关键。Baker 等 [3, 17, 18] 采用了纯水超声提取气溶胶滤膜中无机碘形态, 文献 [13, 19] 也沿用了该提取方法。但目前尚未见有关气溶胶样品中溴、碘形态在不同提取条件下稳定性的研究, 因此本研究比较了不同超声时间下的超声纯水提取效率及溴、碘形态稳定性, 同时还对纯水、稀氨水密封提取气溶胶中溴、碘形态的方法进行了研究, 并与超声提取结果进行对比。

CF 和 GF 是目前大气气溶胶颗粒物采样中使用较为广泛的两种滤膜, 但尚无文献报道不同的滤膜材质在提取溴、碘形态的过程中对形态稳定性的影响。本研究在超声提取法和密封提取法实验中同时对 CF、GF 的空白滤膜和样品滤膜进行了加标回收实验, 用以进行实验条件的初步筛选并比较两种材质的滤膜在大气气溶胶溴、碘形态采样和分析中的适宜性。

考虑到样品的不均一性可能对测定结果产生影响, 加标回收实验涉及的空白滤膜、样品滤膜及对应的滤膜加标样品, 均分别从滤膜上随机截取 3 份提取及测定。测定结果以 3 次取样测定结果的平均值

和 3 次取样测定结果的标准偏差表示。

2.5.1 超声提取法 依据样品采样体积不同, 取适量滤膜样品放入 50 mL 玻璃试管中, 定量加入 10 mL 纯水, 分别蔽光超声 5、15 和 60 min, 控制超声水温低于 35 °C。提取液经 0.22 μm 滤膜过滤后直接用 HPLC-ICPMS 测定。

2.5.2 密封提取法 分别采用 10% 氨水和纯水为提取剂, 选择不同提取条件, 进行了密封提取实验。依据样品采样体积不同, 取适量滤膜样品放入 10 mL 聚四氟乙烯坩埚中。加入 5 mL 提取剂, 盖上盖后放入不锈钢钢套内, 拧紧, 放入烘箱分别加热 2、4 和 15 h。取出自然冷却后定容至 10 mL, 摇匀。溶液经 0.22 μm 滤膜过滤后直接用 HPLC-ICPMS 测定。

3 结果与讨论

3.1 超声提取大气气溶胶中溴和碘

超声纯水提取 CF、GF 空白滤膜加标回收实验 (表 1) 中, 只在超声 5 min 条件下, 两种空白滤膜中 4 种形态溴和碘的加标回收率均较好。延长超声时间, CF 空白滤膜中 Γ^- 回收率显著下降, 对应的 IO_3^- 回收率为 96% ~ 101%, 测定 CF 超声提取 60 min 加标样品中的总碘的回收率仍可达到 101%。说明 CF 中加入的碘标准溶液在长时间超声处理过程中并未发生损失, Γ^- 回收率下降原因可能是发生了形态转化, 其转化机制和结果尚不清楚。

表 1 超声提取 CF、GF 空白滤膜溴、碘形态加标回收率 (n=3)

Table 1 Recovery of Br and I species in blank filter under ultrasonic assisted extraction condition (n=3)

空白滤膜 Blank filter	提取时间 Extraction time (min)	回收率 Recovery (%) ^a			
		IO_3^-	Γ^-	BrO_3^-	Br^-
Cellular filter (CF)	5	94 ± 4	87 ± 3	93 ± 5	94 ± 4
	15	101 ± 4	35 ± 6	103 ± 5	102 ± 7
	60	96 ± 3	18 ± 14	91 ± 6	93 ± 5
Glass microfibre filter (GF)	5	98 ± 2	100 ± 3	97 ± 3	100 ± 3
	15	100 ± 3	94 ± 7	99 ± 3	100 ± 1
	60	97 ± 2	85 ± 1	98 ± 0	98 ± 1

a 结果按平均值 ± 标准偏差表示 (Results are expressed as (mean ± SD))。

CF 空白滤膜在长时间超声条件下会影响提取液中碘形态的稳定性, GF 空白滤膜则对其没有影响。因此选择 GF 材质气溶胶样品进行不同超声提取时间的实验。实验结果 (图 1) 显示, 延长超声提取时间, 提取液中溴和碘形态浓度无显著变化。选择超声纯水提取 5 min 方法进行 CF 和 GF 气溶胶样品滤膜加标回收实验, 并考察方法提取率 (表 2)。结果显示, CF 和 GF 材料样品滤膜中 4 种形态溴和碘加标回收率为 97% ~ 109%, 溴形态提取率为 67% ~ 72%, 碘形态提取率为 22% ~ 39%。所以, 超声纯水提取 5 min 即为超声提取法最佳条件。

3.2 密封提取大气气溶胶中溴、碘形态

从表 2 的实验数据可知, 超声提取气溶胶中碘形态的提取率低于 50%。为获得最佳提取效果, 参考气溶胶溴、碘总量的稀氨水密封提取法, 改变提取温度、加热时间和提取剂等条件, 对气溶胶中溴、碘形态密封提取方法进行了初步探索。

按照 2.5.2 中所述的提取方法先对两种空白滤膜进行密封提取加标回收实验。结果表明, 只在 105 °C 稀氨水密封条件下, 两种空白滤膜中 4 种形态溴和碘的加标回收率都较理想, 达到 82% ~ 102%。GF 中 4 种形态溴和碘在密封提取各种条件下加标回收率为 85% ~ 109%。CF 在 185 °C 密封提取的各

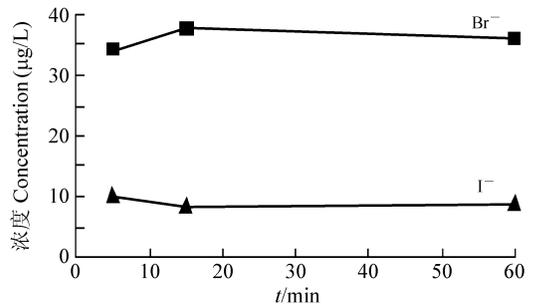


图 1 GF 气溶胶样品 (g0705) 滤膜溴、碘形态超声纯水提取不同时间比较; IO_3^- 和 BrO_3^- 未检出

Fig. 1 Comparison of Br and I species in aerosol samples collected by GF (g0705) using ultrasonic assisted extraction with different extracting time intervals; IO_3^- and BrO_3^- are not detectable

表 2 CF、GF 气溶胶样品滤膜溴、碘形态超声纯水提取 5 min 加标回收率和提取率 ($n=3$)
Table 2 Extraction efficiency and recovery of Br and I species in CF and GF aerosol samples using ultrasonic assisted extraction for 5 min ($n=3$)

样品 Sample	项目 Item I	IO_3^-	I^-	BrO_3^-	Br^-	TI	TBr
A94	本底值 Background value ($\mu\text{g/L}$)	0.15±0.02	4.55±0.28	nd	48.47±0.34	21.64	67.07
	加标量 Addition ($\mu\text{g/L}$)	6.35	6.35	40.00	40.00	\	\
	测定值 Determined value ($\mu\text{g/L}$)	6.34±0.30	11.59±0.40	40.31±0.78	90.62±1.13	\	\
	回收率 Recovery (%)	97±4	111±4	101±2	104±3	\	\
	提取率 Extraction efficiency (%)	\	\	\	\	22±1	72±1
g0705	本底值 Background value ($\mu\text{g/L}$)	nd	9.57±0.83	nd	31.88±3.85	24.38	47.54
	加标量 Addition ($\mu\text{g/L}$)	6.35	6.35	40.00	40.00	\	\
	测定值 Determined value ($\mu\text{g/L}$)	6.43±0.06	16.35±1.24	40.18±0.44	73.43±6.16	\	\
	回收率 Recovery (%)	102±1	109±1	4101±2	105±9	\	\
	提取率 Extraction efficiency (%)	\	\	\	\	39±3	67±8

*. TI(总碘)和 TBr(总溴)按照 2.4 节方法测定 (Determination of total iodine and total bromine was described in Chapter 2.4); nd 未检出 (Not detectable)。

种条件下, D_3^- 和 BrO_3^- 全部转化为 Br^- 和 I^- ; 105 °C 密封纯水提取条件下 I^- 加标回收率低于 60%, BrO_3^- 加标回收率不稳定。

根据空白滤膜加标回收结果,选择在 105 °C 稀氨水密封条件下,改变提取时间考察对气溶胶样品中溴和碘形态提取率的影响。结果显示,密封提取 2 h 后,气溶胶样品中溴和碘形态的提取率分别超过 76% 和 82%。延长密封提取时间,提取液中溴和碘形态浓度无显著变化。因此,加密封提取时间选择 2 h,气溶胶样品滤膜稀氨水 105 °C 密封提取 2 h 条件下,4 种形态溴和碘的加标回收率为 87% ~ 100%。

对比气溶胶样品在 105 °C 稀氨水密封 2 h 和纯水超声 5 min 的提取率,稀氨水密封提取条件下碘形态提取率明显高于纯水超声提取,溴形态提取率也有提高。但在使用体积排阻色谱柱 (SEC) 和离子色谱柱 (IC) 对比检测同一样品两种不同提取方法的提取液时发现,稀氨水密封条件下样品中某种有机碘发生了形态转化 (图 2~图 4)。

A94 号样品超声纯水提取 5 min 及 105 °C 稀氨水密封 2 h 的 IC-ICP-MS 谱图如图 4 所示,在两种提取条件下都检出 IO_3^- 且浓度相近,分别为 0.19 和 0.17 $\mu\text{g/L}$ 。同份的提取液在 SEC-ICP-MS 谱图 (图 2 和图 3) 中 D_3^- 出峰位置处却有很大差异。Yang 等^[20]曾报道,在与本研究相同的实验条件下,SEC-ICP-MS 谱图上某种有机碘的出峰位置与 D_3^- 的出峰位置非常接近。计算图 2 中 IO_3^- 的浓度为 2 $\mu\text{g/L}$,超出图 4 中 D_3^- 浓度 10 倍。A95 及 A96 号样品都出现了同样现象,说明稀氨水密封提取方法有可能破坏了大气气溶胶中某种有机碘成分。

以上两种提取方法的实验结果表明,稀氨水密封提取法的提取率显著高于超声纯水提取,但可能无法保证部分碘形态的稳定性。超声纯水提取法处理时间短,更接近自然界中降水淋洗条件。而且在形态学分析中,能否保证形态的稳定性是考察前处理方法的重要标准。因此气溶胶样品中溴碘形态的提取方法应当选择超声纯水提取 5 min 更为合理可靠。

3.3 合肥地区大气气溶胶中溴和碘形态分析

选择超声纯水提取 5 min 方法进行合肥地区大气气溶胶总悬浮颗粒中溴和碘形态提取, HPLC-ICP-MS 测定超声提取液中 BrO_3^- , Br^- 及 D_3^- , I^- , 并用 IC-MS 测定提取液中溴、碘总量,定义为总可溶性溴、碘 (Total soluble bromine/iodine, TSB_r/I)。另取样稀氨水密封 185 °C 15 h 提取样品中总溴、碘 (Total bromine/iodine, TB_r/I), ICP-MS 测定。溴、碘总量及其形态分布见表 3。参考文献 [17, 18] 的计算方法,不可溶性溴/碘 (Insoluble bromine/iodine, ISB_r/I) = TB_r/I - TSB_r/I 可溶性有机溴/碘 (Soluble organic bromine/iodine, SOB_r/I) = TSB_r/I - ($\text{BrO}_3^-/\text{D}_3^- + \text{Br}^-/\text{I}^-$)。检测结果显示,合肥地区大气气溶胶中的溴以 Br^- 为主,达到 TB_r 的 68%, BrO_3^- 未检出。ISB_r 占 TB_r 的 16%, SOB_r 占 TSB_r 的 18%。当地大气气溶胶中的 D_3^- 含量极低,不到 TI 的 1%, I^- 占 TI 的 29%。ISI 占 TI 的 34%, SOI 占 TSI 的 56%。

文献 [10] 监测到的北极 Alert 地区和 Alaska 地区大气气溶胶中 Br^- 占 TB_r 的 68%, TB_r 浓度为

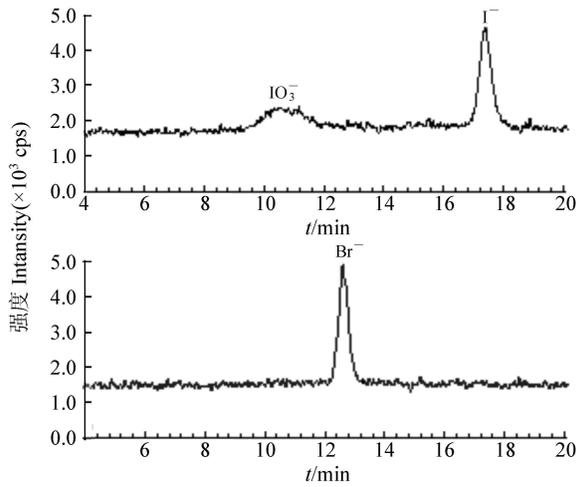


图 2 A94样品超声纯水提取体积排阻色谱图

Fig 2 SEC-ICP-MS Chromatogram of A94 using ultrasonic assisted extraction

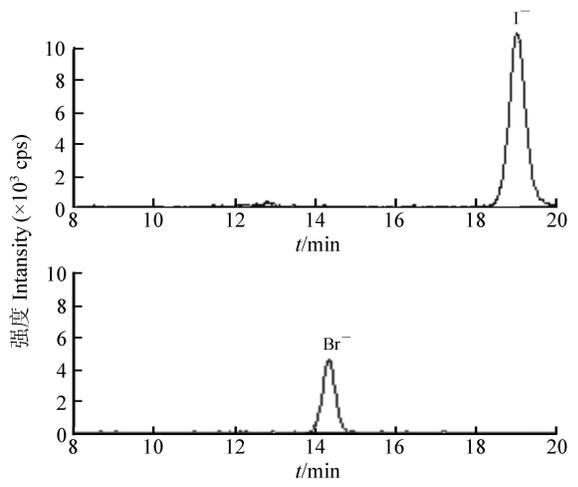


图 3 A94样品稀氨水密封提取体积排阻色谱图

Fig 3 SEC-ICP-MS Chromatogram of A94 using dilute ammonia extraction

0~ 1265.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ 。合肥地区大气气溶胶中的 Br^- 分布比例与北极的监测结果一致, TBr 浓度水平略高于北极地区。Baker 等^[14] 在英国 Norfolk 地区测得当地大气气溶胶中仅有 23%, 是可溶性碘。合肥地区气溶胶中 TSI 则达到 TI 的 66%; 当地 TI 浓度为 5~ 50 $\mu\text{mol}/\text{m}^3$, 远低于合肥地区的 TI 浓度。

表 3 合肥地区气溶胶中 Br 和 I 总量及其形态测定结果

Table 3 Total Br, I and species in aerosol samples collected in Hefei

	浓度范围 Range ($\mu\text{mol}/\text{m}^3$)	平均值 Average ($\mu\text{mol}/\text{m}^3$)
Total I, TI	60~ 470	231
Total soluble I, TSI	42~ 358	154
Insoluble organic I, ISI	18~ 173	76.2
Soluble organic I, SOI	23~ 185	85.2
IO_3^-	ND~ 1.16	0.42
I^-	18~ 187	68.9
Total Br, TBr	225~ 1810	883
Total soluble Br, TSB	178~ 1803	762
Insoluble Br, ISB	7.0~ 226	121
Soluble organic Br, SOB	33~ 257	137
BrO_3^-	nd	nd
Br^-	nd	625

nd (Not detected).

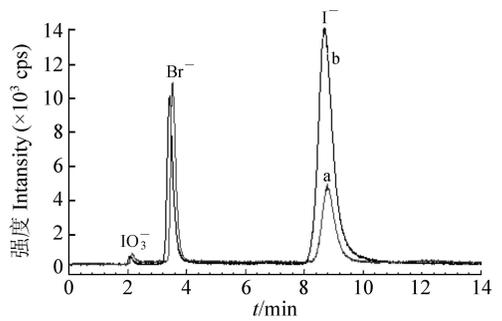


图 4 A94样品超声纯水 (a) 及稀氨水 (b) 密封提取离子交换色谱图

Fig 4 ICP-MS Chromatograms of A94 using ultrasonic assisted extraction (a) and dilute ammonia extraction (b), respectively

4 结 论

实验结果显示, 密封提取方法对溴和碘的提取率高

于超声提取方法, 但可能破坏了某种未知的有机碘形态; 长时间纯水超声条件下 CF 空白滤膜中 I^- 加标回收率显著降低, 其原因可能是发生了形态转化, 但其转化机制和结果尚不清楚。因此超声纯水提取 5 min 即为最佳提取条件。实验发现, 各种提取条件下 GF 材质相比 CF 材质, 对样品中溴、碘形态稳定性的干扰更小, 说明在气溶胶中溴和碘形态方面的研究中, 宜选取无机材质的滤膜。本研究建立了 HPLC-ICPMS 测定大气气溶胶中 BrO_3^- , Br^- , IO_3^- 和 I^- 的方法, 并对合肥地区气溶胶样品中溴和碘形态进行测定。从测定结果来看, 大气气溶胶中还存在大量的未知溴、碘形态, 这些未知形态的提取、分离和鉴定有待深入研究。

References

1 O'nowd C D, Jimenez J L, Bahreini R, Flagan R C, Seinfeld J H, Hameri K, Pirjola L, Kulmala M, Jennings S G, Hoffmann T. *Nature* 2002 417(6889): 632~ 636

- 2 von Glasow R, Crutzen P J. *Treatise on Geochemistry*, **2004**, 4(1): 21~ 63
- 3 Baker A R, Tunnicliffe C, Jickells T D. *Journal of Geophysical Research*, **2001**, 106(28): 743~ 749
- 4 W in Schneider A, Heumann K G. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **1995**, 353(2): 191~ 196
- 5 Alike B, Hebestreit K, Stutz J, Platt U. *Nature*, **1999**, 397(6720): 572~ 573
- 6 Calvert J G, Lindberg S E. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38(30): 5087~ 5104
- 7 Calvert J G, Lindberg S E. *Atmospheric Environment*, **2004**, 38(30): 5105~ 5116
- 8 Goodsie M E, Plane J M C, Skov H. *Environmental Science & Technology*, **2004**, 38(6): 1772~ 1776
- 9 Xie Z Q, Sander R, Posch I U, Slemr F. *Atmos Chem. Phys. Discuss*, **2008**, 8: 7165~ 7180
- 10 Stuges W T, Barrie L A. *Atmospheric Environment* (1967), **1988**, 22(6): 1179~ 1194
- 11 Lucia M, Canpos A M. *Marine Chemistry*, **1997**, 57(1-2): 107~ 117
- 12 Truesdale V W. *Marine Chemistry*, **1978**, 6: 253~ 278
- 13 Gilfedder B S, Lai S, Petri M, Biester H, Hoffmann T. *Atmos Chem Phys Discuss*, **2008**, 8: 7977~ 8008
- 14 Baker A R, Thompson D, Canpos M, Parry S J, Jickells T D. *Atmospheric Environment*, **2000**, 34(25): 4331~ 4336
- 15 Gao Y, Arimoto R, Duce R A, Chen L Q, Zhou M Y, Gu D Y. *J. Geophys. Res.*, **1996**, 101(D7): 12601~ 12611
- 16 MA X in-Rong(马新荣), LI Bing(李冰), HAN Li-Rong(韩丽荣). *Rock and Mineral Analysis*(岩矿测试), **2003**, 122(13): 174~ 178
- 17 Baker A R. *Geophysical Research Letters*, **2004**, 31(23): L23S02
- 18 Baker A R. *Environ. Chem.*, **2005**, 2(4): 295~ 298
- 19 Lai S C, Hoffmann T, Xie Z Q. *Geophysical Research Letters*, **2008**, 35(21): L21803
- 20 Yang H, Liu W, Li B, Zhang H, Liu X, Chen D. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **2007**, 31(4): 345~ 351

Extraction and Determination of Total Bromine, Iodine and Species in Atmospheric Aerosol

XU Si-Q^{1,2}, XIE Zhou-Qing², LIU Wei¹, YANG Hong-Xia¹, LI Bing^{*1}

¹ (National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037)

² (Institute of Polar Environment, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The species of bromine and iodine in aerosol samples were extracted using ultra-pure water-ultrasonic method with different time-length and pressurizing decomposition with dilute ammonia, respectively. The efficiency of extraction and the stability of bromine and iodine species were compared under different extraction conditions. Results showed that (1) the efficiency of extraction using pressurizing decomposition, which might destroy some unknown form of organic iodine, was relatively higher than the one by ultrasonic method. (2) I⁻ was unstable in added standard cellular blank filter during ultrasonic assisted extraction for long time. (3) The optimum condition was ultra-pure water-ultrasonic assisted extraction for 5 min. Moreover, the suitability of glass microfiber filter (GF) and cellular filter (CF) during extraction for bromine and iodine species in aerosol was also compared, which indicated that GF is favorable for species analysis than CF under different kinds of extraction conditions. Based upon the extraction results, HPLC-ICP-MS approach was developed to analyze bromine and iodine species in atmospheric aerosol. The total iodine, bromine and species in the aerosol samples collected in Hefei were then determined accordingly. The levels of total bromine and iodine in Hefei aerosols were 883 and 231 pmol/m³, respectively. Br⁻ was found to be dominant species with 68%, while BrO₃⁻ was undetectable. 70% of total iodine occurred as unidentified forms including soluble organic iodine and insoluble iodine.

Keywords Atmospheric aerosol; Iodine and bromine species; High performance liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry

(Received 20 July 2009; accepted 26 October 2009)