

王婉,王立,张晓,等. ICP-MS法测定PM_{2.5}中无机元素浓度及污染特征分析[J]. 环境工程技术学报,2020,10(4):631-638.

WANG W, WANG L, ZHANG X, et al. Determination of inorganic elemental concentrations in PM_{2.5} by ICP-MS and the analysis of pollution characteristics[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2020, 10(4): 631-638.

ICP-MS法测定PM_{2.5}中无机元素浓度及污染特征分析

王婉¹, 王立², 张晓², 张宝军³, 曹振红³, 张佳浩¹, 朱媛媛^{4*}

1. 中国环境科学研究院

2. 国标(北京)检验认证有限公司

3. 唐山市环境保护研究所

4. 中国环境监测总站

摘要 采用微波消解、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法同时直接测定了PM_{2.5}中23种无机元素的浓度,并对消解方法、ICP-MS工作参数及条件进行了优化和选择。该方法的检出限为0.01~10.00 ng/mL,定量检出限为0.04~40.00 ng/mL。采用该方法测定了2017年10月—2018年1月秋冬季唐山市3个监测点位的PM_{2.5}滤膜样品,结果表明:地壳元素中Si浓度最高,为2.30 μg/m³,大多元素浓度在采暖前高于采暖后;重金属元素中Zn浓度最高,为0.48 μg/m³,大多元素浓度在本次观测的11月和12月较高;所测元素浓度与其他文献数据具有可比性,说明该方法适用于环境大气PM_{2.5}中的无机多元素分析测试。

关键词 PM_{2.5};电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法;无机多元素分析

中图分类号:X513;X831 文章编号:1674-991X(2020)04-0631-08 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20190181

Determination of inorganic elemental concentrations in PM_{2.5} by ICP-MS and the analysis of pollution characteristics

WANG Wan¹, WANG Li², ZHANG Xiao², ZHANG Baojun³,

CAO Zhenhong³, ZHANG Jiahao¹, ZHU Yuanyuan^{4*}

1. Chinese Research Academy of Environmental Sciences

2. Guobiao (Beijing) Testing and Certification Co., Ltd.

3. Tangshan Environmental Protection Research Institute

4. China National Environmental Monitoring Centre

Abstract The concentrations of 23 inorganic elements in PM_{2.5} were determined directly and simultaneously by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) combined with microwave digestion. The working parameters and conditions of the digestion and ICP-MS were optimized and selected. The detection limits ranged from 0.01 to 10.00 ng/mL and the quantitative detection limits were at the range of 0.04-40.00 ng/mL. PM_{2.5} membrane filter samples, collected in three monitoring sites of Tangshan City from October of 2017 to January of 2018, were measured by the method. and the results of the analytical data were shown as follows. The concentration of Si was 2.30 μg/m³, which was the highest value among the measured crustal elements. Most elements had higher concentrations during the before-heating period than during the heating period. The concentration of Zn was 0.48 μg/m³, which was the highest value among the heavy metals, and the concentrations of these heavy metals were mostly higher in November and December during this observation campaign. The

收稿日期:2019-10-25

基金项目:大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG0107);国家重点研发计划项目(YFC0206001)

作者简介:王婉(1972—),女,助理研究员,博士,主要从事大气颗粒物环境化学分析及污染源解析研究, wangwan@craes.org.cn

*通信作者:朱媛媛(1981—),女,高级工程师,博士研究生,主要从事环境化学和空气质量预报等研究, zhuyy@cncemc.cn.

measured elemental concentrations were mostly comparable to other literature data, which showed that this method was suitable for inorganic multi-element analysis of ambient atmospheric $\text{PM}_{2.5}$.

Key words $\text{PM}_{2.5}$; inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); inorganic multi-element analysis

$\text{PM}_{2.5}$ 由于颗粒小,比表面积大,能吸附大量有毒有害物质,因此对环境空气质量、人类健康、生态系统、辐射强迫、能见度以及全球和局地气候的短期和长期变化等产生重要影响^[1]。近 20 年来,有关 $\text{PM}_{2.5}$ 的研究越来越被关注^[2-4],国内外众多学者对大气中 $\text{PM}_{2.5}$ 进行化学组成分析及来源解析研究^[5-8]。 $\text{PM}_{2.5}$ 中的金属因对人体健康和生态的影响备受学者们的关注^[9-12]。大气颗粒物中的元素浓度不仅能够表征大气污染状况,还能为溯源研究提供数据支持。如在 1999 年,由于北京冬季采暖大量使用重油替代煤炭作为取暖燃料,大气颗粒物中 Cu 浓度比采暖期前增加了 1 倍;此外,由于无铅汽油的推广使用,北京大气颗粒物中的 Pb 浓度大幅度降低^[13]。2004 年,北京市 $\text{PM}_{2.5}$ 中 50% 以上的 Pb 来自燃煤^[14]。Duan 等^[15] 2006 年在北京市冬季重污染天气期间,采集了不同粒径的大气颗粒物样品并测定了 29 种元素,其中, Mn、As 和 Cd 浓度超过了 GB 3095—2012《国家环境空气质量标准》和世界卫生组织《空气质量指南(2000)》的参考值, Pb、Cd、Zn 主要以聚集态存在, Ni、Cr 均以粗粒态和聚集态存在, As 有 4 种主要来源。 $\text{PM}_{2.5}$ 中的重金属主要来源于各种工业生产排放,如有色和黑色冶金相关工业的多个工艺过程、工业燃煤与垃圾焚烧、染料与油漆制造及使用等,交通运输过程中非尾气源(刹车片与轮胎磨损)和散煤燃烧等^[9-12,16-21]。

大气颗粒物中的无机元素浓度测定方法主要有原子吸收光谱(AAS)法、发射光谱法、中子活化分析(NAA)法、质子荧光光谱(PIXE)法、X 射线荧光光谱(XRF)法、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法等。根据研究的需求与目的可选择不同的检测仪器和方法,目前比较常用的元素检测仪器有 ICP-AES、ICP-MS 和 XRF^[7,13,19,22-24]。陈江等^[19]采用 ICP-AES 法测定了 $\text{PM}_{2.5}$ 飞灰中 Cu、Zn、Ni、Cr 和 Pb 元素的浓度;金铨等^[25]采用超声辅助提取-电感耦合等离子体质谱(UAE-ICP-MS)法同时测定了 $\text{PM}_{2.5}$ 中 47 种元素浓度;董娴等^[26]采用 ICP-AES 和 ICP-MS 法测定了贵阳市 2013—2014 年 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 23 种元素浓度。XRF 法是无损检测,姬亚芹等^[16]采用 XRF 法分析了 Na、Mg、Al、Si、K、P、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、

Co、Ni、Cu、Zn、Br、Ba、Pb 19 种元素浓度。大气颗粒物来源解析工作对无机元素的种类有一定要求,既需要有地壳元素也需要有重金属元素;通常,大气颗粒物滤膜样品需要分别进行碱熔和酸溶,经微波消解后再分别采用 ICP-AES 和 ICP-MS 法分析测试,得到较为准确的地壳元素和金属元素浓度^[27-28]。本研究根据 HJ 657—2013《空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法》^[29],只采用混酸溶样,经微波消解后,采用 ICP-MS 法分析无机元素浓度,以期为大气污染来源解析提供数据支撑,并为大气污染防治提供科学依据。

1 仪器与方法

1.1 滤膜样品采集

在 2017-10-17—2018-01-31 的秋冬季,使用小流量颗粒物膜采样器(DERENDA LVS, 16.7 L/min)并配备 Teflon 有机滤膜和无机滤膜(47 mm)在唐山市的 3 个监测点位(超级站,代表市区;开平站和古冶站,代表郊区)进行 $\text{PM}_{2.5}$ 连续采样。统一采样时间为 10:00—次日 09:00,即每天采样时长为 23 h,换膜及维护时间为 1 h。连续采样 105 d,获得 105 组滤膜样品。有机滤膜称重后用于元素分析测试。

1.2 仪器与试剂

试验仪器包括 CEM-MARS6 微波消解仪和 Agilent-7800 型 ICP-MS 仪。试验试剂包括: HNO_3 、HF, MOS 级;混合标准储备溶液(Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Rb、Cd、Sn、Sb、Ba、Pb), 100 $\mu\text{g/mL}$;混合标准溶液(K、Ca、Na 和 Mg), 100 $\mu\text{g/mL}$; Si 标准溶液, 100 $\mu\text{g/mL}$;混合内标溶液(Rh、In、Tb 和 Lu), 1.0 $\mu\text{g/mL}$;二次去离子水, 18.2 M Ω 。

1.3 试验方法

用陶瓷剪刀剪取 1/4 张滤膜,置于微波消解罐底部,依次加入 4 mL HNO_3 、1 mL HF 和 1 mL 水;将微波消解罐放入微波消解仪中,按照一定的升温程序(表 1)进行消解;将样品转移至 25 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度线,混匀;同时采用空白溶液做对照;处理后的样品采用 ICP-MS 法进行检测。

表 1 微波消解程序

Table 1 Microwave digestion procedure		
温度/℃	升温时间/min	保持时间/min
120	5	5
160	5	5
190	5	25

ICP-MS 测量过程中的干扰较多,也较复杂,主要有同质异位素干扰(离子体气产生的原子和分子谱,如 Ar⁺、Ar₂⁺),背景离子干扰(样品制备中使用的溶剂,如 SH⁺、SO⁺、Cl⁺、NOH⁺、H₂O⁺ 等),双电荷离子干扰,以及基体的离子干扰。同质异位素干扰通常可选

择不同的同位素来消除;背景离子干扰大多发生在质量数小于 84 的待测杂质同位素,在氦气(He)模式下,大多数该类干扰可被消除。双电荷干扰可通过选择优化仪器参数或不同的同位素进行消除;通过内标校正,可有效消除基体离子干扰。如 Ar⁺ 和⁴⁰Ca,ArO⁺ 和⁵⁶Fe,都是载气形成的干扰,该类干扰可通过选用 He 模式进行消除,也可选择⁴³Ca、⁴⁴Ca 等同位素消除干扰。笔者选择不同同位素及不同的分析模式消除干扰,仪器点火运行 30 min 后,采用调谐液进行仪器参数的优化,主要包括灵敏度、稳定性、双电荷及氧化物等指标,最佳优化条件见表 2。

表 2 电感耦合等离子体质谱仪工作参数

Table 2 Operating parameters of ICP-MS													
工作模式	射频功率/W	采样深度/mm	载气流量/(L/min)	雾化温度/℃	提取透镜电压/V	提取透镜电压/V	Omega 偏转电压/V	Omega 透镜电压/V	碰撞池入口电压/V	碰撞池出口电压/V	Defect 电压/V	Plate Bias 电压/V	碰撞池 He 流量/(mL/min)
He 模式	1 550	10.0	0.80	2	0	-190.0	-90	10.0	-40	-60	0	-55	4.3
无气体模式	1 550	10.0	0.80	2	0	-190.0	-90	10.0	-30	-50	11.0	-35	0

根据 PM_{2.5} 中所包含主要的和关注度较高的无机元素种类^[15],综合考虑灵敏度、信噪比、稳定性等因素,最终选择同时测定的元素有 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pb、As、Se、Sn、Sb、Cd、Ba 和 Rb,总计 23 种。

2 结果与讨论

2.1 检出限和定量检出限

根据 PM_{2.5} 样品中 23 种元素浓度的大致范围,每种元素配制 7 个浓度系列的标准溶液,测定其 ICP-MS 测量信号响应强度并绘制校正曲线(表 3)。

表 3 待测元素标准曲线

Table 3 Standard curves of the elements to be measured									
元素	标准系列溶液浓度/(ng/mL)							校正曲线	R
	1	2	3	4	5	6	7		
Na	0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	2 000.0	y=0.003 3x+0.026 9	0.999 2
Mg	0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	2 000.0	y=0.001 5x+0.000 7	0.999 8
Al	0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	2 000.0	y=0.000 5x+0.000 4	0.999 8
Si	0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	2 000.0	y=0.000 3x+0.037 0	0.999 7
K	0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	2 000.0	y=0.001 2x+0.018 0	0.999 0
Ca	0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	2 000.0	y=6.6×10 ⁻⁵ x+5.1×10 ⁻⁴	0.998 4
Ti	0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0	y=3.2×10 ⁻⁴ x+7.2×10 ⁻⁶	1.000 0
V	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	y=0.006 7x+0.000 1	0.999 5
Cr	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	y=0.008 5x+0.000 2	1.000 0
Mn	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	y=0.003 1x+0.000 2	0.999 9
Fe	0	50.0	100.0	200.0	500.0	1 000.0	2 000.0	y=0.005 0x+0.004 0	0.999 9
Co	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	y=0.009 6x+0.000 3	0.999 7

(续表 3)

元素	标准系列溶液浓度/(ng/mL)							校正曲线	R
	1	2	3	4	5	6	7		
Ni	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 0.002\ 6x + 6.0 \times 10^{-5}$	0.999 8
Cu	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 0.006\ 6x + 0.003\ 4$	0.999 6
Zn	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 0.000\ 6x + 0.000\ 8$	0.999 5
As	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 0.000\ 2x + 4.6 \times 10^{-6}$	0.999 9
Se	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 1.5 \times 10^{-5}x + 1.1 \times 10^{-5}$	0.999 2
Rb	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 7.4 \times 10^{-4}x + 5.3 \times 10^{-6}$	0.999 9
Cd	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 6.0 \times 10^{-4}x + 6.7 \times 10^{-7}$	0.999 9
Sn	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 0.001\ 4x + 0.001\ 5$	0.999 4
Sb	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	$y = 0.001\ 4x + 3.3 \times 10^{-6}$	0.999 9
Ba	0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0	$y = 3.9 \times 10^{-4}x + 1.7 \times 10^{-5}$	1.000 0
Pb	0	2.0	5.0	10.0	20.0	50.0	100.0	$y = 0.007\ 6x + 3.8 \times 10^{-4}$	0.999 7

注: x 为测试浓度,ng/mL; y 为 ICP-MS 测量信号强度单位时间计数,个/s; R 为相关系数。

取试剂空白溶液,平行测定待测元素浓度 11 次,以其 3 倍标准偏差对应的浓度作为检出限,10 倍标准偏差对应的浓度作为定量检出限;选取 30 份溶液样品,对同一溶液做浓度平行性测试,计算精密度(RSD),结果见表 4。由表 4 可见,RSD 全部低于 10%,其中 20 种元素的 RSD 低于 5%。

2.2 内标校正

ICP-MS 分析中,采用内标校正法可以有效地克服样品基体的干扰以及校正仪器的信号漂移。采用在线内标加入的方式进行测定,计算时使用虚拟内标法(VIS)进行校正。对待测元素加标,测定加标回收率 7 次,取平均,结果见表 5。由表 5 可见,加标回收结果均较好,采用 100 ng/mL 的混合内标溶液进行虚拟内标的校正方式检测结果可靠。

2.3 ICP-MS 法与 ICP-AES 法对比

ICP-AES 法快速、准确,大多采用该法测定 PM_{2.5}中浓度较高的地壳元素,如 Al、Na、Ca 和 K 等^[27-28]。ICP-MS 法具有检出限低、线性范围宽,能同时测定多个元素浓度的优点^[30]。PM_{2.5}滤膜样品中的地壳元素 Al、Si、K、Ca 等浓度较高,为了验证 ICP-MS 法测定上述 4 种元素结果的可靠性,使用 ICP-AES 法进行比对。选取了 300 个滤膜样品,样品消解后对同一溶液分别采用 ICP-MS 法和 ICP-AES 法进行测量,溶液中目标元素浓度约为 0.1 ~ 1.0 μg/mL。计算 2 种方法检测结果之间的相对偏差(σ),结果见表 6。

表 4 检出限、定量检出限和精密度

Table 4 Detection limit, lower limit and precision

元素	检出限/ (ng/mL)	定量检出限/ (ng/mL)	RSD/%
Na	2.00	8.00	5.8
Mg	0.30	1.20	4.3
Al	0.70	2.80	3.8
Si	10.00	40.00	6.5
K	0.70	2.80	6.4
Ca	4.50	18.00	4.9
Ti	0.70	2.80	2.5
V	0.02	0.08	1.0
Cr	0.01	0.04	1.2
Mn	0.07	0.30	0.9
Fe	0.40	1.20	2.1
Co	0.01	0.04	1.8
Ni	0.01	0.04	1.4
Cu	0.05	0.20	2.1
Zn	0.40	1.60	3.4
As	0.50	2.00	5.0
Se	0.20	0.80	3.9
Rb	0.02	0.08	2.5
Cd	0.01	0.04	0.6
Sn	0.05	0.20	3.9
Sb	0.01	0.04	2.8
Ba	0.09	0.40	1.1
Pb	0.01	0.04	0.8

表 5 内标校正待测元素的平均加标回收率

Table 5 Average recovery rate of elements to be measured by internal standard correction %

Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co
103.0	95.2	96.4	105.8	93.5	94.6	102.3	99.7	98.6	102.3	104.5	101.2
Ni	Cu	Zn	As	Se	Rb	Cd	Sn	Sb	Ba	Pb	
100.4	97.8	96.5	98.7	98.0	97.4	100.3	98.6	97.5	102.4	98.5	

表 6 ICP-MS 法与 ICP-AES 法分析测试结果对比

Table 6 Comparison between ICP-MS and ICP-AES

元素	$\sigma < 5\%$		$5\% \leq \sigma < 10\%$		$10\% \leq \sigma < 20\%$	
	滤膜数量	占比/%	滤膜数量	占比/%	滤膜数量	占比/%
Al	248	82.7	48	16.0	4	1.3
Si	256	85.3	41	13.7	3	1.0
K	241	80.3	54	18.0	5	1.7
Ca	249	83.0	45	15.0	6	2.0

由表 6 可以看出,对于 Al、Si、K、Ca 4 种元素来说,采用 2 种方法进行分析测试,80% 以上样品的 σ 小于 5%,98% 以上样品的 σ 小于 10%,可以认为 2 种检测方法没有显著性差异,可以使用 ICP-MS 法在测定重金属浓度的同时,对地壳元素浓度进行测定。

2.4 PM_{2.5} 的测试结果

分析测定了 2017-10-17—2018-01-31 唐山市 3 个监测点位 PM_{2.5} 样品中的 23 种无机元素浓度,并与其他文献给出的元素浓度进行比较,结果见表 7。

从表 7 可知,本试验 PM_{2.5} 中大多数元素浓度的测量值与文献没有明显的差异,与 2014—2015 年冬季北京市的数据最为接近^[20]。地壳元素中, Si 元素在强酸条件下可能会有部分挥发而影响测试精准度,所以文献中很少有 Si 的浓度数据。本试验 PM_{2.5} 中 Si 浓度与沈阳市^[30] 具有较好的可比性; Al 浓度(0.88 μg/m³) 与郑州市 2013—2014 年冬季(0.65 μg/m³)^[32]、北京市 2014—2015 年冬季(0.81 μg/m³)^[20] 和鞍山市 2016 年 1 月(0.82 μg/m³)^[28] 的浓度水平相近;其他浓度水平相对较高的元素,如 Ca、K、Fe、Na、Mg 和 Mn 等,均与文献数据较为相近,尤其与北京市^[20]、鞍山市^[28]、沈阳市^[30] 和郑州市^[32] 的数据较为一致。非地壳元素中,本试验 Zn 浓度(0.48 μg/m³) 与鞍山市(0.46 μg/m³)^[28]、郑州市(0.50 μg/m³)^[32] 和南京市(0.43 μg/m³)^[33] 基本一致; Pb 浓度在各城市都有变化,本试验 Pb 浓度(0.11 μg/m³) 略高于沈阳市(0.09 μg/m³)^[30] 和南京市(0.09 μg/m³)^[33], 低于其他城市;浓度水平相对较低的元素,如 Cr、Sn、Ni、Sb、Rb、Se、Cd 和 Co 与

文献数据均较接近。本试验 Cu、V 和 As 3 种元素的浓度比文献数据偏低 1 倍左右,这可能与近年来燃煤电厂的除尘技术提高有关。

发现有元素浓度偏低后,对消解时间进行了改进,将消解时间由 30 min 延长到 50 min,发现 Si 等地壳元素浓度并没有因挥发而导致测试浓度偏低,而 V 和 As 浓度有所提高,V 浓度由 0.002 2 μg/m³ 提高到 0.005 7 μg/m³, As 浓度由 0.004 3 μg/m³ 提高到 0.010 0 μg/m³,与表 7 中的文献数据具有较好的可比性。本试验方法还需进一步改进测量条件,提高 Cu 浓度的准确度。

唐山市 PM_{2.5} 中元素浓度表现为 Si > K > Ca > Fe > Al > Mg > Na > Zn > Pb > Mn > Ti > Cu > Ba > Cr > Sn > Ni > Sb > Rb > As > Se > V > Cd > Co; 重金属浓度大小与文献[15](Zn > Pb > Mn > Cu > As > Cr > Ni > V > Cd) 基本一致。本研究 Fe 浓度(0.90 μg/m³) 与鞍山市(0.98 μg/m³)^[28] 具有较好的可比性,高于郑州市(0.81 μg/m³)^[32],说明唐山市大气 PM_{2.5} 中 Fe 浓度受钢铁工业排放影响显著; Fe 浓度在 10 月最高(0.98 μg/m³),随后逐月略微降低,这与唐山市钢铁冶炼工业的减产和限产有关,并且受 2018 年 1 月较大风速的影响。部分金属元素(包括 Zn、Pb、Mn、Se、As 和 Cd) 的浓度在 11 月和 12 月较高, K 浓度也有此变化规律,说明这些元素浓度受工业燃煤和冬季燃煤取暖影响较为严重。Cr 浓度在 10 月最高,1 月最低,与 Fe 浓度变化趋势一致(图 1),其可能主要受唐山市的钢铁工业影响。综上,唐山市大气 PM_{2.5} 中主要金属元素的来源为钢铁冶炼以及工业燃煤和民用燃煤取暖。

由图1可见,地壳元素中Si浓度最高,为2.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,随后是Ca、K、Al和Fe等元素。地壳元素浓度在采暖前高于采暖后,其中Si、Al、Ca和Na浓度的逐月变化趋势与PM_{2.5}一致。K浓度在1月最低,在11月和12月较高,说明唐山市工业燃煤和燃煤取暖对其影响显著。

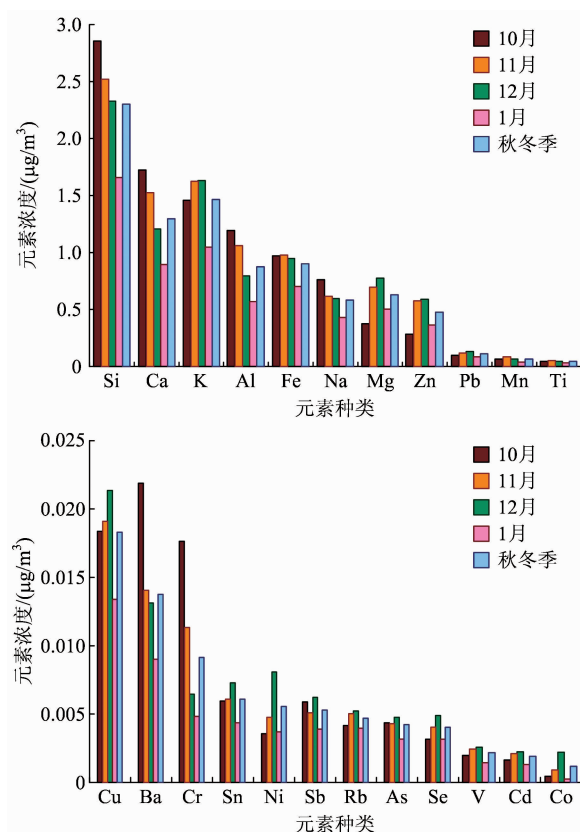


图1 唐山市PM_{2.5}中的元素平均浓度

Fig. 1 Monthly mean concentrations elements in PM_{2.5} of Tangshan

3 结论

(1)建立了微波消解、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法直接测定PM_{2.5}中23种金属元素的方法,并对消解方法、ICP-MS工作参数及条件进行了优化和选择。

(2)PM_{2.5}中除As、Cu和V 3种元素浓度的测量值略低于文献数据外,大多数元素浓度的测量值与文献数据没有明显的差异。

(3)唐山市秋冬季PM_{2.5}中,地壳元素中Si浓度最高,为2.30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;重金属元素中Zn浓度最高,为0.48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。所测地壳元素浓度大多在采暖前高于采暖后;部分元素(如Zn、Pb、Mn、Se、As、K和Cd)

浓度在11月和12月较高,主要是受工业燃煤和民用燃煤取暖的影响。

参考文献

- [1] POSCHL U. Formation and decomposition of nonhazardous chemical components contained in atmospheric aerosol particles [J]. Journal Aerosol Medicine, 2002, 15: 203-212.
- [2] HE K B, YANG F M, MA Y L, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (29): 4959-4970.
- [3] CHAN C K, YAO X H. Air pollution in mega cities in China [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(1): 1-42.
- [4] MAENHAUT W. New directions: future needs for global monitoring and research of aerosol chemical composition [J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(5): 1070-1072.
- [5] PUTAUD J P, RAES F, DINGENEN R V, et al. A European aerosol phenomenology: 2. chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38(16): 2579-2595.
- [6] MAENHAUT W, RAES N, CHI X G, et al. Chemical composition and mass closure for PM_{2.5} and PM₁₀ aerosols at K-puszt, Hungary, in summer 2006 [J]. X-Ray Spectrometry, 2008, 37 (2): 193-197.
- [7] 郑玫, 张延君, 闫才青, 等. 中国PM_{2.5}来源解析方法综述 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 2014, 50(6): 1141-1154.
ZHENG M, ZHANG Y J, YAN C Q, et al. Review of PM_{2.5} source apportionment methods in China [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2014, 50(6): 1141-1154.
- [8] WANG W, MAENHAUT W, YANG W, et al. One-year aerosol characterization study for PM_{2.5} and PM₁₀ in Beijing [J]. Atmospheric Pollution Research, 2014, 5(3): 554-562.
- [9] DUAN J C, TAN J H, WANG S L, et al. Size distributions and sources of elements in particulate matter at curbside, urban and rural sites in Beijing [J]. Journal of Environmental Sciences, 2012, 24(1): 87-94.
- [10] TAN J H, DUAN J C, ZHEN N, et al. Chemical characteristics and source of size-fractionated atmospheric particle in haze episode in Beijing [J]. Atmospheric Research, 2015, 6: 167.
- [11] 方凤满. 中国大气颗粒物中金属元素环境地球化学行为研究 [J]. 生态环境学报, 2010, 19(4): 979-984.
FANG F M. Research on environmental geochemistry of metal elements in atmospheric particles in China [J]. Ecology and Environmental Science, 2010, 19(4): 979-984.
- [12] 徐静, 李杏茹, 张兰, 等. 北京城郊PM_{2.5}中金属元素的污染特征及潜在生态风险评价 [J]. 环境科学, 2019(6): 1-15.
XU J, LI X R, ZHANG L, et al. Concentration and ecological risk assessment of heavy metals in PM_{2.5} collected in urban and suburban areas of Beijing [J]. Environmental Science, 2019(6): 1-15.
- [13] 张仁健, 王明星, 胡非, 等. 采暖期前和采暖期北京大气颗粒物的化学成分研究 [J]. 中国科学院研究生院学报, 2002(1): 75-81.

- ZHANG R J, WANG M X, HU F, et al. Elemental concentrations and distributions of atmospheric particles before and in heating period in Beijing[J]. Journal of University of Chinese Academy of Sciences, 2002(1): 75-81.
- [14] 刘咸德, 朱祥坤, 董树屏, 等. 北京市大气颗粒物分级样品的铅同位素丰度比测量与来源研究[J]. 质谱学报, 2011, 32(3): 151-158.
- LIU X D, ZHU X K, DONG S P, et al. Lead isotopic measurements and source study for size-selective aerosol samples in Beijing[J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2011, 32(3): 151-158.
- [15] DUAN J C, TAN J H, HAO J M, et al. Size distribution, characteristics and sources of heavy metals in haze episode in Beijing[J]. Journal of Environmental Sciences, 2014, 26(1): 189-196.
- [16] 姬亚芹, 朱坦, 冯银厂, 等. 天津市 PM_{10} 中元素的浓度特征和富集特征研究[J]. 环境科学与技术, 2006, 29(7): 49-51.
- JI Y Q, ZHU T, FENG Y C, et al. Concentration and enrichment characteristics of elements in PM_{10} of Tianjin[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 29(7): 49-51.
- [17] 蒋昌潭, 张丹, 郑建军, 等. 公路隧道中可吸入颗粒物化学组分特征研究[J]. 四川环境, 2009, 28(5): 19-21.
- JIANG C T, ZHANG D, ZHENG J J, et al. Research on the characteristics of the chemical components of the inhalable particles in highway tunnels[J]. Sichuan Environment, 2009, 28(5): 19-21.
- [18] 王晴晴, 马永亮, 谭吉华, 等. 北京市冬季 $PM_{2.5}$ 中水溶性重金属污染特征[J]. 中国环境科学, 2014, 34(9): 2204-2210.
- WANG Q Q, MA Y L, TAN J H, et al. Characterization of water-soluble heavy metals of $PM_{2.5}$ during winter in Beijing[J]. China Environmental Science, 2014, 34(9): 2204-2210.
- [19] 陈江, 费勇, 马鑫雨, 等. 燃煤与垃圾焚烧飞灰中细颗粒物 $PM_{2.5}$ 的重金属元素风险评价[J]. 中国粉体技术, 2016, 22(2): 104-107.
- CHEN J, FEI Y, MA X Y, et al. Risk assessment on heavy metal elements of fine particulate matter $PM_{2.5}$ in fly ash origin from coal and waste incineration[J]. China Powder Science and Technology, 2016, 22(2): 104-107.
- [20] 乔宝文, 刘子锐, 胡波, 等. 北京冬季 $PM_{2.5}$ 中金属元素浓度特征和来源分析[J]. 环境科学, 2017, 38(3): 876-883.
- QIAO B W, LIU Z R, HU B, et al. Concentration characteristics and sources of trace metals in $PM_{2.5}$ during wintertime in Beijing[J]. Environmental Science, 2017, 38(3): 876-883.
- [21] 张蕾, 姬亚芹, 李越洋, 等. 钢铁冶炼尘两种采样方法 $PM_{2.5}$ 中元素的比较研究[J]. 中国环境科学, 2018, 38(12): 4426-4431.
- ZHANG L, JI Y Q, LI Y Y, et al. A comparative study on the elements of $PM_{2.5}$ in two sampling methods of steel dust[J]. China Environmental Science, 2018, 38(12): 4426-4431.
- [22] MAENHAUT W, CAFMEYER J. Long-term atmospheric aerosol study at urban and rural sites in Belgium using multi-elemental analysis by particle-induced X-ray emission spectrometry and short-irradiation instrumental neutron activation analysis[J]. X-Ray Spectrometry, 1998, 27(4): 236-246.
- [23] WANG W, LIU X D, ZHAO L W, et al. Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio[J]. Science of the Total Environment, 2006, 364(1/2/3): 175-187.
- [24] 郑乃嘉, 谭吉华, 段菁春, 等. 大气颗粒物水溶性重金属元素研究进展[J]. 环境化学, 2014, 33(12): 2109-2116.
- ZHENG N J, TAN J H, DUAN J C, et al. Research progress on water-soluble heavy metal in atmospheric particulate matters[J]. Environmental Chemistry, 2014, 33(12): 2109-2116.
- [25] 金铨, 任韧, 薛鸣, 等. 超声辅助提取-电感耦合等离子体质谱法测定杭州市主城区大气 $PM_{2.5}$ 中的 47 种元素[J]. 中国卫生检验杂志, 2017, 27(17): 2436-2440.
- JIN Q, REN R, XUE M, et al. Determination of 47 elements in $PM_{2.5}$ in main urban area of Hangzhou using ultrasonic-assisted extraction-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2017, 27(17): 2436-2440.
- [26] 董娴, 邹海凤, 梁隆超, 等. 贵阳市大气 $PM_{2.5}$ 中无机元素的组成及来源解析[J]. 环境监测管理与技术, 2019, 31(1): 14-18.
- DONG X, ZOU H F, LIANG L C, et al. Composition and source apportionment of inorganic element in $PM_{2.5}$ in Guiyang[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2019, 31(1): 14-18.
- [27] 王的, 冯海艳, 景慧敏. 北京市冬季、春季 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 中元素地球化学特征[J]. 地球科学进展, 2017, 32(8): 850-858.
- WANG D, FENG H Y, JING H M. Elements' geochemical characteristics of PM_{10} and $PM_{2.5}$ in Beijing during winter and spring[J]. Advances in Earth Science, 2017, 32(8): 850-858.
- [28] 王士宝, 姬亚芹, 张伟, 等. 鞍山市冬季大气 $PM_{2.5}$ 中元素污染特征与来源解析[J]. 环境与可持续发展, 2017, 42(2): 160-164.
- WANG S B, JI Y Q, ZHANG W, et al. Pollution characteristics and sources of elements in $PM_{2.5}$ during winter in Anshan City[J]. Environment and Sustainable Development, 2017, 42(2): 160-164.
- [29] 环境保护部科技标准司. 空气和废气颗粒物中铅等金属元素的测定电感耦合等离子体质谱法: HJ 657—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.
- [30] 赵冰. 沈阳市大气 $PM_{2.5}$ 污染规律及其化学组分分布特征研究[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2017.
- [31] 周雪明, 郑乃嘉, 李英红, 等. 2011—2012 年北京大气 $PM_{2.5}$ 中重金属的污染特征与来源分析[J]. 环境科学, 2017, 38(10): 4054-4060.
- ZHOU X M, ZHENG N J, LI Y H, et al. Chemical characteristics and sources of heavy metals in fine particles in Beijing in 2011-2012[J]. Environmental Science, 2017, 38(10): 4054-4060.
- [32] 王媛媛, 路新燕, 高勇, 等. 郑州市大气 $PM_{2.5}$ 中金属元素的污染特征[J]. 生态环境学报, 2016, 25(5): 829-834.
- WANG Y Y, LU X Y, GAO Y, et al. Pollution characteristics of metal elements in $PM_{2.5}$ in the atmosphere of Zhengzhou[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2016, 25(5): 829-834.
- [33] 杜青, 张予燕. ICP-MS 法测定南京市环境空气 $PM_{2.5}$ 中多种元素[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(2): 45-49.
- DU Q, ZHANG Y Y. Elements in $PM_{2.5}$ in Nanjing by ICP-MS determination[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2017, 29(2): 45-49. ▷