

中国大气颗粒物中重金属监测技术与方法综述

张霖琳, 薛荔栋, 滕恩江, 吕怡兵, 王业耀*

中国环境监测总站, 北京 100012

摘要: 大气颗粒物中的重金属极易富集在细颗粒物中, 并对人体带来危害。文章对中国大气颗粒物中重金属的监测技术方法进行梳理和汇总, 从点位布设、样品采集、样品前处理、分析测试以及全过程的质量保证和质量控制等方面。探讨和分析颗粒物监测的各个环节应遵循的技术规范和相关方法。大气颗粒物的采样主要包括环境空气样品和无组织排放样品两大类, 前处理方法包括全消解和酸浸提, 而全消解中又包括酸消解法和碱熔法, 消解方式包括电热板、马弗炉、高压密闭消解罐、微波消解等。测试方法主要包括分光光度法、X射线荧光光谱法(XRF)、原子吸收分光光度法(AAS)、原子荧光光谱法(afs)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等, 根据不同的监测需求和仪器设备水平, 选择不同的标准测试方法作为依据。在颗粒物重金属监测的全过程中, 从布点、试剂空白、滤膜/滤筒空白的控制, 到采样、前处理、实验室分析等各个环节, 均需要考虑可能影响分析准确度的因素, 建立起与监测方法同步的全程序质量保证和控制措施。完善大气颗粒物中重金属监测技术与方法体系, 可为大气环境监测和管理部门的决策提供科学依据和技术支持, 为源解析等颗粒物组分分析相关工作提供方法依据。

关键词: 颗粒物; 重金属; 监测

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2015.03.026

中图分类号: X831

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2015) 03-0533-06

引用格式: 张霖琳, 薛荔栋, 滕恩江, 吕怡兵, 王业耀. 中国大气颗粒物中重金属监测技术与方法综述[J]. 生态环境学报, 2015, 24(3): 533-538.

ZHANG Linlin, XUE Lidong, TENG Enjiang, LV Yibing, WANG Yeya. Monitoring Technology and Methods of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter, China [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2015, 24(3): 533-538.

伴随着经济社会的快速发展, 中国大气环境面临的形势十分严峻, 灰霾天气状况的频发(Chan 和 Yao, 2008; Wang 等, 2014), 使人们对环境空气质量的敏感性和认知度大幅升高, 大气细颗粒物的污染防治成为当今焦点问题(孟晓艳等, 2012; 严刚和燕丽, 2011; 李培等, 2011; Cao 等, 2014;)。大气颗粒物是指分散在大气中的固态或液态颗粒状物质, 其中的重金属元素如铅、砷、镉等被认为主要来源于人为污染(李万伟, 2011), 并易富集在细颗粒物中(Mustafa 等, 2007; Wang 等, 2008), 给人体带来潜在的毒性(Michelle 等, 2007)。中国早期颗粒物的监测指标是总悬浮颗粒物(TSP), 2000年以后, 监测重点为可吸入颗粒物(PM₁₀), 而近年来细颗粒物(PM_{2.5})成为中国大部分城市的首要大气污染物和评价大气环境质量的主要污染物(Duan 和 Tan, 2013)。颗粒物中重金属、多环芳烃等污染物对人体呼吸健康、心血管、癌症等的影响十分严重(Chen 等, 2010; 杨欣等, 2014;

杨俊益等, 2012)。

随着新《环境空气质量标准》(GB 3095-2012)和《大气污染防治行动计划》的颁布和实施, 颗粒物的监测工作日趋重要, 及时、准确地反应大气中重金属污染状况, 建立和完善大气颗粒物中重金属的监测技术方法体系, 是控制和治理大气重金属污染的关键技术和重要环节(姚琳等, 2012; 谭吉华和段青春, 2013)。目前, 中国大气颗粒物中重金属测定技术与方法不完备、质量管理体系亟待提高, 尤其表现在各级环境空气质量标准、大气污染物排放标准中包含的重金属项目较少, 缺少系统和规范的样品采集技术和方法, 现有重金属测定方法多为推荐方法和暂行行业标准, 有待进一步完善和标准化。本文将中国大气颗粒物中重金属的监测技术与方法进行汇总和分析, 从样品采集、前处理、分析测试以及质量保证和质量控制等各个环节进行阐述, 为大气颗粒物重金属监测和管理部门制订/修订相关标准提供技术支持和科学依据。

基金项目: 国家环境保护公益科研专项(201309050)

作者简介: 张霖琳(1980年生), 女, 高级工程师、博士、硕士生导师, 主要从事环境监测工作。E-mail: zhangll@cnemc.cn

*通讯作者: 王业耀, 研究员, 博士生导师。E-mail: wangyy@cnemc.cn

收稿日期: 2014-12-18

1 颗粒物样品采集

1.1 仪器和滤膜准备

根据采样目的的不同,可分别采用大、中流量TSP采样器,或用PM₁₀、PM_{2.5}的大、中、小流量采样器采集不同粒径的颗粒物。仪器设备的要求参见《环境空气质量手工监测技术规范》(HJ/T 194-2005)、《PM₁₀和PM_{2.5}采样器技术要求及检测方法》(HJ 93-2013)等技术规范和标准方法。采集器入口一般距地面1.5 m。

测定重金属一般不宜用玻璃纤维滤膜采样,普通的玻璃纤维滤膜中,除了它的主要成分硅铝酸盐外,还含有其它杂质金属元素,同时在用硝酸湿法浸出时,玻璃纤维滤膜易形成糊状难分离,消解时又极易发生崩溅,其滤料的灰分含量也很高。建议使用有机滤膜,如聚氯乙烯、聚丙烯、醋酸纤维、过氯乙烯或聚碳酸酯等材质的滤膜。

1.2 点位布设和样品采集

大气颗粒物的采样主要涉及到两类样品:环境空气样品和无组织排放样品。

(1) 环境空气样品:采样点的布设遵循《环境空气质量监测规范(试行)》中相关要求。该技术规范对采样点位的布设提出了“代表性、可比性、整体性、前瞻性、稳定性”几点原则,提出采样点位应包括环境空气质量评价城市点、环境空气质量评价区域点和背景点、污染监控点、路边交通点,并对上述几类采样点布设方法和布设数量做出了详细规定。采样过程按照《环境空气质量手工监测技术规范》中颗粒物采样的要求执行。该技术规范对监测点位、周围环境与采样口设置等进行了规定,对采样系统(切割器、采样器、滤膜)的规格和性能、采样前准备与滤膜处理、3种采样方式(24 h采样、间断采样、无动力采样)、采样气象参数和气体状态参数、采样记录要求、采样体积计算、质量保证与质量控制措施做了系统地阐述。颗粒物的质量浓度测定可参考《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》(GB/T 15432-1995)、《环境空气PM₁₀和PM_{2.5}的测定 重量法》(HJ 618-2011)、《环境空气颗粒物PM_{2.5}手工监测方法(重量法)技术规范》(HJ 656-2013)等。

(2) 无组织排放样品:《大气污染物无组织排放监测技术导则》(HJ/T 55-2000)对大气污染物无组织排放监测点设置方法、监测气象条件的判定和选择、监测结果的计算等做了规定和指导,现阶段对无组织颗粒物的采样布点一般按该技术导则执行,采样方法与环境空气颗粒物采集方法相同。根据污染源的风向设置对照点和监控点,找到下风向的1 h最高浓度点作为监控点。监控点浓度与对照

点浓度之差即为该无组织排放源的浓度。任何1 h浓度都不得超过标准限值。各点可采1 h,若浓度偏低可适当延长采样时间,若浓度较高,可在1 h内等间隔采样,取其平均值。另一种布点是取单位周界监控点,当有明显风向和风速时,监控点设在周界外10 m范围内,找一个小时浓度最高点作为监控点。若经预算估算,无组织排放的最大落点地浓度区域超过10 m,则可将监控点移至此处,采用与环境空气样品相同的TSP采样器进行采样。详细操作步骤可以参见《环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法》。采样时间及采样监控点位的确定可以按照《大气污染物综合排放标准》(GB 16297-1996)附录C进行。

2 颗粒物样品前处理

2.1 全消解方法

(1) 碱熔法:常用的消解体系有NaOH、Na₂O₂-NaOH、Na₂O₂-Na₂CO₃、KHSO₄-K₂S₂O₇等。NaOH消解方法为:取已采集大气颗粒污染物的滤膜样品部分(1/2或1/4)于镍坩埚中,放入马弗炉,从低温升至300 °C,恒温保持约40 min,再逐渐升温至530~550 °C进行样品灰化,保持恒温40~60 min至灰化完全(样品颜色与土壤样品相似)。取出样品冷却至室温,加入几滴无水乙醇润湿样品,加入0.1~0.2 g固体氢氧化钠,放入马弗炉中500 °C熔融10 min,取出坩埚,放置片刻,加入5 mL热水(约90 °C),在电热板上煮沸提取,移入预先盛有2 mL(1+1)盐酸溶液的塑料试管中,用少量0.1 mol·L⁻¹的盐酸溶液多次冲洗坩埚,将溶液洗入容量瓶中并稀释至50.0 mL,摇匀,待测。同时做试剂和滤膜样品空白实验。该方法适用于Al、Ca、Mg、K、Fe、Na、Ti等重金属的ICP-AES法分析。由于试剂用量较大,空白较高,碱金属元素还可能产生严重的背景干扰,因此碱熔法不适用于用ICP-MS等仪器分析。

(2) 酸溶法:中国90年代左右曾对重金属全消解进行过较为广泛的研究。李振声等(1990)对大气颗粒物中金属元素的4种前处理方法:硫酸—灰化法、常压消解法、高压消解法、索氏提取法进行了比较,结果认为:高压和常压消解回收率都较为满意,硫酸—灰化法Cu、Cd回收率偏低,而索式提取空白值高、Cu无法测定、Ni回收率过高,相比于其它方法,高压消解操作简便、空白值低、消解完全、精密度和准确度均较高,适于推广使用。王泽俊等(2002)通过中和对比实验,从6种颗粒物消解方法(HNO₃-HClO₄消解、王水-HClO₄消解、H₂SO₄-400 °C灰化、HNO₃-H₂O₂、H₂SO₄-HNO₃消解、HNO₃-超声提取)中筛选出HNO₃-HClO₄消解

法, 该法操作简便、金属溶出率高、空白值低, 适用于化学法及仪器法测定大气颗粒物中金属含量的样品预处理。陈如君等(1989)研究了稀酸热浸法、加压酸浸法、 $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 法、 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 法消解颗粒物重金属, 结果发现, 稀酸热浸法对待测元素的回收率为 19%~31%、加压酸浸法在 54% 以下, $\text{HNO}_3\text{-HF}$ 法对某些元素回收率略低, 而 $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ 法对各种元素回收率在 91%~106% 之间, 消解完全、重现性好, 值得推广。

消解技术发展到现阶段, 微波消解已经以其独特的优点成为颗粒物前处理的首选方式。与电热板消解相比, 总制样时间缩短 90%; 适用范围宽, 样品类型限制少, 对于起泡沫样品也不影响样品制备; 自动进行, 具有压力和温度控制系统, 消解程序由计算机控制, 可存储用于日后制样用; 改善制样质量(加热方式均匀平稳, 提高准确度和精密度); 改善工作环境(烟气排放吸收系统, 防止二次污染, 有利于准确分析并保障分析人员的健康)。此外, 由于是密闭消解, 相比于敞口的其它消解方式, 不易引起汞、砷、镉等易挥发元素的损失。史庭安等(1996)采用密闭微波消解大气颗粒物, ICP-AES 测定了其中的铅和钡, 加标回收率为 96%~105%, 表明在密闭条件下微波消解, 钡和铅没有挥发损失。朱奕等(2013)结合微波消解与 ICP-MS 分析方法, 研究了长沙市大气 TSP 中 As、Cd、Co、Cu 等重金属元素的含量, 最低检测浓度为 0.0001~0.005 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 加标回收率达到 90.9%~106.7%。张霖琳等(2014)采用微波消解-ICP-MS 方法, 分析颗粒物 PM_{10} 和 $\text{PM}_{2.5}$ 中 54 种元素, 加标回收率为 80.5%~110.9%。

目前, 环保部已经将《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)规定为测定颗粒物中金属元素的标准方法。消解方法可以使用微波消解和电热板消解两种方式。其中微波消解方法规定如下: 取适量样品用陶瓷剪刀剪成小块置于消解罐中, 加入 10 mL 硝酸-盐酸混合溶液, 使滤膜浸没其中, 加盖旋紧进行消解。消解温度为 200 °C, 时间 15 min。消解结束后, 取出消解罐组件, 冷却, 加入 10.0 mL 纯水, 静置半个小时进行浸提, 过滤, 定容至 50.0 mL, 待测。也可先定容至 50.0 mL, 经离心分离后取上清液进行测定。在标准方法出台之前, 多参照美国 EPA IO-3.1 (1999), 采用硝酸-盐酸体系, 微波消解和电热板两种消解方法对颗粒物滤膜进行前处理。

2.2 酸浸提方法

酸浸提一般是指用 $\text{HCl}\text{-HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ - HClO_4 等酸体系振荡浸提或低温加热消解。和全分

解相比, 有两点不同之处: 一是不使用 HF, 二是不加热或低温加热, 处理时间较短。这种方法在中国并不普遍, 而外国土壤背景调查或是颗粒物消解中却经常使用。由于 HF 是唯一能分解硅酸盐或 SiO_2 的酸, 因而酸浸提并不能或较难将颗粒物中包藏在矿物晶格中的金属元素溶出。然而, 大量研究表明, 颗粒物中 Cd、Cu、Mn、Zn 等元素相对容易溶出, 用酸浸提溶出比在 80% 以上, 而 Pb、Cr 则易包含在矿物晶格中, 溶出量仅为全量的 53%~67%。颗粒物不同于土壤, 硅等地壳元素含量相对较少, 特别对于细粒子, 有研究表明地壳元素仅占细粒子总质量的 2.9%。因而, 可以认为, 用酸浸提方法能将颗粒物中大部分重金属元素溶出, 加之酸浸提操作简便快捷, 所以用酸浸提对颗粒物进行前处理, 不失为一种快速分析颗粒物中重金属的方法。高焰等(2003)用 5% 的硝酸对采样滤膜进行超声浸提, 用流动注射火焰原子吸收法测定大气颗粒物中的 Pb 和 Cd, 结果表明, Pb、Cd 浸提液浓度分别为 10.98 和 3.48 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 与全分解消解液(11.42、3.67 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)已经相当接近, 标准样品回收率在 97% 以上, 方法快速准确。目前, 这种前处理方法在国内文献中还较少报道, 有着较为宽阔的研究空间。

3 颗粒物中重金属测定方法

目前, 无机测定的方法基本都可用于测定颗粒物重金属, 主要包括: 分光光度法、中子活化法(INAA)、X 射线荧光光谱法(XRF)、电子微探针、原子吸收分光光度法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。表 1 列出了目前中国已有的大气颗粒物中重金属测定的标准方法。

目前, 分光光度法由于操作繁琐、检出限高, 因此应用较少。当样品中元素浓度较高且存在多种标准方法时, 可选择火焰原子吸收分光光度法; 含量较低可选择石墨炉原子吸收分光光度法或 ICP-MS 法; 多元素分析首选 ICP-MS 法, 也可选择 XRF 方法不破坏样品, 实现无损分析。由表 1 可见, 中国颗粒物重金属的测定方法主要为原子吸收或分光光度法, 且涉及重金属元素较少; 除了新实施的 HJ 657-2013 使用 ICP-MS 作为分析方法, 其它方法均为单元素分析, 缺乏多元素同时分析的监测方法。如何向更加痕量、更加便捷、涉及元素更加广泛、更加具有普适性发展将是大气颗粒物重金属监测方法的发展方向。

4 质量保证与质量控制

在颗粒物重金属监测中, 从布点采样开始到检

表1 中国大气颗粒物中重金属标准分析方法
Table 1 Standard analysis methods of heavy metals in atmospheric particulate matter, China

监测项目	监测分类	监测方法	方法来源
汞		巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)(国家环境保护总局, 2003)
		金膜富集-冷原子吸收分光光度法	环境空气 汞的测定 差基棉富集-冷原子荧光分光光度法(暂行)(HJ 542-2009)
		巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法	环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法(GB/T 15264-1994)
铅		火焰原子吸收分光光度法	环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(暂行)(HJ 539-2009)
		石墨炉原子吸收分光光度法	
镉		火焰原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		石墨炉原子吸收分光光度法	
铬		电感耦合等离子体质谱法	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)
		原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
铬(六价)		电感耦合等离子体质谱法	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)
		原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
砷	环境空气	二苯碳酰二肼分光光度法	
		二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	
		新银盐分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		原子吸收分光光度法	
镍		原子荧光光度法	
		电感耦合等离子体质谱法	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)
锑		原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		电感耦合等离子体质谱法	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)
铜、锌、锰		5-Br-PADAP 分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		电感耦合等离子体质谱法	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)
银、钒、钴、铊		原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		电感耦合等离子体质谱法	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)
汞		电感耦合等离子体质谱法	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)
		冷原子吸收分光光度法	固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法(暂行)(HJ 543-2009)
汞及其化合物		冷原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		原子荧光光度法	
铅		火焰原子吸收分光光度法	固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法(暂行)(HJ 538-2009)
		火焰原子吸收分光光度法	
铅及其化合物		石墨炉原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		络合滴定法	
镉		火焰原子吸收分光光度法	大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法(HJ/T 64.1-2001)
		石墨炉原子吸收分光光度法	大气固定污染源 镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(HJ/T 64.2-2001)
镉	污染源废气	对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法	大气固定污染源 镉的测定 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法(HJ/T 64.3-2001)
		火焰原子吸收分光光度法	
镉及其化合物		石墨炉原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法	
铬酸雾		二苯碳酰二肼分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)(HJ 540-2009)
砷		新银盐分光光度法	
		二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
砷及其化合物		氢化物发生 原子荧光分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	
气态砷	黄磷生产废气	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	黄磷生产废气 气态砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)(HJ 541-2009)
		火焰原子吸收分光光度法	大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法(HJ/T 63.1-2001)
镍		石墨炉原子吸收分光光度法	大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(HJ/T 63.2-2001)
		丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法	大气固定污染源 镍的测定 丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法(HJ/T 63.3-2001)
镍及其化合物	污染源废气	火焰原子吸收分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)
		石墨炉原子吸收分光光度法	
		丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法	空气和废气监测分析方法(第四版增补版)

测结束需要考虑可能影响分析准确度的因素, 建立起与监测方法同步的全程序质量保证和控制措施。

4.1 布点

针对不同的颗粒物样品采取不同的布点方式, 环境空气依照《环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)》(HJ 664-2013), 遵循“代表性、可比性、整体性、前瞻性、稳定性”原则, 结合实际情况按照相关要求布设好背景点、评价点、污染监控点、路边交通点等各类监测点。无组织排放颗粒物和固定污染源排放颗粒物分别按照《大气污染物无组织排放监测技术导则》和《固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法》(GB/T 16157)有关规定布点。

4.2 空白试验和采样

监测方法所用到的空白分3种: 校准空白、试剂空白、样品空白。校准空白应与稀释标准品所用空白相同, 浓度测定值不得高于检出限; 试剂空白平行双样测定值的相对偏差不应大于50%, 每批样品至少应有2个试剂空白。除严格按照《环境空气质量手工监测技术规范》等规范采样外, 滤膜材质、采样空白等对后续的前处理和分析测试的影响也不容忽视。每10个样品应有一个空白样品。采样所用玻璃纤维或石英滤膜对粒径大于0.3 μm的颗粒物阻留效率不能低于99%, 玻璃纤维或石英滤筒对粒径大于0.3 μm的颗粒物阻留效率不能低于99.9%。在实际测定前应检验滤膜和滤筒的空白本底值, 该值不能大于测定下限。

采样器应定期检定校准, 采样前应进行流量和气密性检查。在采样时, 应尽可能抽取10%~20%的样品进行平行样测定, 平行样测定值的差值应小于各元素对应的重复性限值, 具体可参考HJ 657-2013。现场及时填写采样记录相关信息并进行样品检查, 样品采集后立即送回实验室。样品保存应严格按有关规范要求执行。

4.3 实验室分析

为扣除样品运送、保存、试剂、实验室用水、计量分析仪器等影响, 分析样品时应同时测定现场空白, 建议现场全过程空白样每批不少于2个, 如遇空白值不稳定可加量测定。前处理所用的酸至少应达到优级纯, 混酸体系的空白值应符合空白试验要求。采用平行样来控制分析的精密度。在对每批次样品进行分析时, 若标准样品测试结果超出保证值范围, 或自配标准溶液分析结果相对误差超出10%, 应查找原因, 予以纠正。采用标准曲线法, 保证足够标准系列点数, 选择好合适显色温度和时间, 做好浓度与吸光度标准曲线回归方程。标准溶液配制所用的试剂必须保证高纯度, 以降低空白

值。滤膜的称量应在恒温恒湿的天平室中进行, 应保持采样前和采样后称量条件一致。仪器设备要处于正常状态, 如微波消解仪的功率、电热板的温控系统应定期进行校正。大型分析测试仪器要保证在检定期内运行, 其灵敏度、检出限、定量测定范围应符合要求。

5 研究展望

中国颗粒物重金属的测定方法主要为单元素分析方法, 如原子吸收、原子荧光或分光光度法, 且前处理方法复杂, 多采用电热板, 试剂消耗量大、消解时间长。随着近年来源解析等相关工作的迫切需要, 快速便捷的前处理方法如微波消解法, 以及痕量、多元素同时分析的方法如ICP-AES、ICP-MS法, 将成为今后大气颗粒物重金属监测主要采用的方法和值得进一步研究的领域。

参考文献:

- CAO C, JIANG W, WANG B Y, et al. 2014. Inhalable Microorganisms in Beijing's PM_{2.5} and PM₁₀ Pollutants during a Severe Smog Event[J]. Environmental Science and Technology, 48: 1499-1507.
- CHAN C K, YAO X H. 2008. Air pollution in mega cities in China[J]. Atmospheric Environment, 42: 1-42.
- EPA/625/R-96/010a. 1999. Compendium of Methods for the Determination of Inorganic Compounds in Ambient Air, Compendium Method IO-3.1Selection Preparation and Extraction of Filter Material [S].
- CHEN X, XIA X H ZHAO Y, et al. 2010. Heavy metal concentrations in roadside soils and correlation with urban traffic in Beijing, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 181: 640-646.
- DUAN J C, TAN J H. 2013. Atmospheric heavy metals and Arsenic in China: Situation, sources and control policies [J]. Atmospheric Environment, 74: 93-101.
- MICHELLE L B, FRANCESCA D, KEITA E, et al. 2007. Spatial and Temporal Variation in PM2.5 Chemical Composition in the United States for Health Effects Studies [J]. Environmental Health Perspectives, 115(7): 989-995.
- MUSTAFA K, NIKOS M, NILGUN K. 2007. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean[J]. Atmospheric Environment, 41: 7351-7368.
- WANG H L, ZHUANG Y H, WANG Y, et al. 2008. Long-term monitoring and source apportionment of PM_{2.5}/PM₁₀ in Beijing, China[J]. Journal of Environmental Sciences, 20: 1323-1327.
- WANG Y G, QI Y, HU J L, et al. 2014. Spatial and temporal variations of six criteria air pollutants in 31 provincial capital cities in China during 2013-2014[J]. Environment International, 73: 413-422.
- 陈如君, 曹守仁, 吉荣娣. 1989. 大气颗粒物中金属元素预处理方法的比较选择[J]. 环境与健康杂志, 6(6): 17-19.
- 高焰, 王东海, 林玉斌, 等. 2003. 超声浸取预处理-流动注射火焰原子吸收法测定大气颗粒物中 Pb 和 Cd[J]. 光谱学与光谱分析, 23(2): 383-385.
- GB 3095-2012, 环境空气质量标准[S].
- GB 16297-1996, 大气污染物综合排放标准[S].
- GB/T 15264-1994, 环境空气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].
- GB/T 15432-1995, 环境空气 总悬浮颗粒物的测定 重量法[S].
- GB/T 16157, 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法[S].
- 国家环境保护总局编. 2003. 空气和废气监测分析方法(第四版增补版)[M]. 北京:中国环境科学出版社: 185-231.
- HJ 93-2013, PM₁₀ 和 PM_{2.5} 采样器技术要求及检测方法[S].
- HJ 538-2009, 固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法(暂

- 行)[S].
- HJ 539-2009, 环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法(暂行)[S].
- HJ 540-2009, 环境空气和废气 砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)[S].
- HJ 541-2009, 黄磷生产废气 气态砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法(暂行)[S].
- HJ 542-2009, 环境空气 汞的测定 疏基棉富集-冷原子荧光分光光度法(暂行)[S].
- HJ 543-2009, 固定污染源废气 汞的测定 冷原子吸收分光光度法(暂行)[S].
- HJ 618-2011, 环境空气 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的测定 重量法[S].
- HJ 656-2013, 环境空气颗粒物 $PM_{2.5}$ 手工监测方法(重量法)技术规范[S].
- 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[S].
- HJ 664-2013, 环境空气质量监测点位布设技术规范(试行)[S].
- HJ/T 55-2000, 大气污染物无组织排放监测技术导则[S].
- HJ/T 63.1-2001, 大气固定污染源 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].
- HJ/T 63.2-2001, 大气固定污染源 镍的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- HJ/T 63.3-2001, 大气固定污染源 镍的测定 丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度法[S].
- HJ/T 64.1-2001, 大气固定污染源 镉的测定 火焰原子吸收分光光度法[S].
- HJ/T 64.2-2001, 大气固定污染源 镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法[S].
- HJ/T 64.3-2001, 大气固定污染源 镉的测定 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法[S].
- HJ/T 194-2005, 环境空气质量手工监测技术规范[S].
- 李培, 王新, 柴发合, 等. 2011. 我国城市大气污染控制综合管理对策[J]. 环境与可持续发展, 36(5): 8-14.
- 李万伟, 李晓红, 徐东群. 2011. 大气颗粒物中重金属分布特征和来源的研究进展[J]. 环境与健康, 28(7): 654-657.
- 李译, 宋伦, 袁胜涛. 2012. 大气颗粒物致细胞损伤效应的分子机制[J]. 生物技术通讯, 23(4): 617-620.
- 李振声, 郎永设. 1990. 测定大气颗粒物中金属元素的样品前处理方法比较[J]. 环境科学, 11(3): 49-53.
- 孟晓艳, 王瑞斌, 张欣, 等. 2012. 2006-2010 年环保重点城市主要污染物浓度变化特征[J]. 环境科学研究, 25(6): 622-627.
- 史庭安, 陈蓉玉, 吴锦霞. 1996. 微波密闭消解电感耦合等离子体光谱法测定大气颗粒物中铍和铅[J]. 化学世界, 2: 95-97.
- 谭吉华, 段青春. 2013. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议[J]. 中国科学院研究生院学报, 30(2): 145-154.
- 王泽俊, 张怀成, 高焰, 等. 2002. 测定大气颗粒物中金属含量的样品预处理[J]. 化学分析计量, 6: 25-26.
- 严刚, 燕丽. 2011. “十二五”我国大气颗粒物污染防治对策[J]. 环境与可持续发展, 36(5): 20-23.
- 杨俊益, 辛金元, 吉东生, 等. 2012. 2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析[J]. 环境科学, 33(11): 3693-3704.
- 杨欣, 陈义珍, 刘厚凤, 等. 2014. 北京 2013 年 1 月连续强霾过程的污染特征及成因分析[J]. 中国环境科学, 34(2): 282-288.
- 姚琳, 廖欣峰, 张海洋, 等. 2012. 中国大气重金属污染研究进展与趋势[J]. 环境科学与管理, 37(9): 41-44.
- 张霖琳, 刀渭, 王超, 等. 2014. 微波消解 ICP-MS 法测定空气颗粒物中 54 种元素[J]. 环境化学, 33(1): 154-156.
- 朱奕, 傅鹏, 龙加洪, 等. 2013. 长沙城区 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 的污染特征及气象因素溯源分析研究[J]. 环境科学与管理, 38(11): 57-62.

Monitoring Technology and Methods of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter, China

ZHANG Linlin, XUE Lidong, TENG Enjiang, LV Yibing, WANG Yeyao^{*}

China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China

Abstract: Heavy metals in atmospheric particle matters were easily enriched in $PM_{2.5}$, and brought harm to human. In this paper, the Chinese monitoring technology and methods of heavy metals in ambient air particulate matters was collected sort and aggregated. All of the monitoring aspects were introduced such as sampling points laid, sample collection, sample pretreatment, sample analysis and quality assurance and quality control throughout the whole process. The technical specifications and related methods were discussed and analyzed. Atmospheric particulate matter sampling mainly includes air sample and unorganized emissions sample. The pretreatment includes full digestion and acid leaching. And acid or alkali treatment could be used to decompose by hot plate, muffle furnace, high pressure airtight jar or microwave digestion. Many analysis methods could be selected such as spectrophotometer, X fluorescence spectrometer (XRF), atomic absorption spectrometry (AAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS), inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). According to the different monitoring requirements and equipment level, different standard test methods should be used. Through the whole process of heavy metal particulate monitoring, the stationing, reagent blank, membrane filter/cartridge blank control, the sampling pretreatment and laboratory analysis and so on, every factor that might affect the accuracy of analysis should be considered. Monitoring method should be established with the whole procedures of quality assurance and control measures. Complete monitoring technology system of the heavy metals in atmospheric particles could provide a scientific basis and technical support for the decision of atmospheric environmental monitoring and management. And it would also provide the analysis methods for the source apportionment of atmospheric particulate matter technique and relevant works.

Key words: air particulate matters; heavy metals; monitoring