

· 专论与综述 ·

# 大气气溶胶中重金属元素痕量分析及形态分析研究进展

葛杨, 梁淑轩, 孙汉文

(河北大学化学与环境科学学院, 河北省分析科学技术重点实验室, 河北 保定 071002)

**摘 要:** 重金属是大气气溶胶的重要组成部分, 由于重金属的气候效应、环境效应和健康效应, 其痕量分析和形态分析越来越受重视。综述了大气气溶胶的采集、重金属的总量分析及形态分析技术, 指出了当前研究工作中存在的问题及今后的发展方向。

**关键词:** 大气气溶胶; 重金属; 总量分析; 形态分析

**中图分类号:** O657 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2007)06-0009-06

## Research Progress in Analysis and Morphological Analysis of Heavy Metal Components in Atmospheric Aerosol

GE Yang, LIANG Shu-xuan, SUN Han-wen

(College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Key Laboratory of Analytical Science and Technology of Hebei Province, Baoding, Hebei 071002, China)

**Abstract:** The heavy metals were important components in the atmospheric aerosol. The trace quantity and morphological analysis of heavy metals were attracted attention because of climate effect, the environment effect and the health effect. The technologies of atmospheric aerosol sampling, total amount and morphological analysis of heavy metals were summarized. The issues in the research and development direction in the future also were discussed.

**Key words:** Atmospheric aerosol; Heavy metals; Total amount analysis; Morphological analysis

气溶胶指悬浮在气体中的固态或液态颗粒, 大气气溶胶指大气中悬浮的固体和液体颗粒<sup>[1]</sup>。由于自然过程和人类活动, 造成不断有微粒进入大气, 在大气中通过物理、化学过程亦会产生一些质粒, 因而将大量液态或固态微粒在大气中的悬浮胶性体系称为大气气溶胶, 而将悬浮的微粒称为气溶胶质粒, 雾、霾、飘尘、烟雾等都是大气气溶胶。由于来源及所经过的化学反应和停留时间不同, 气溶胶的化学组成十分复杂, 不同的组成也影响其化学和生物性质。典型的气溶胶包括地壳物质、重金属、无机电解质、水、含碳化合物和有机物等组分<sup>[2]</sup>。

随着环境污染的加重, 科学家们认识到大气气溶胶的污染特性与其物理化学性质及在大气中的非均相化学反应有着密切的关系, 并能造成一系列的气候和环境问题。如大气气溶胶对太阳辐射的吸收和反射会改变地球大气系统的行星反照率, 从

而影响地气系统的能量平衡; 大气气溶胶还起到云凝结核的作用, 大量的气溶胶颗粒有可能使云滴的数密度增加, 平均半径变小, 甚至使降雨减少, 最终对气候变化产生影响<sup>[3]</sup>。臭氧层的破坏、酸雨的形成、烟雾事件的发生等大气气溶胶的环境作用, 已酿成全球性环境问题, 引起了全世界的重视。此外, 气溶胶对人体健康、生物效应也有其特有的生理作用。因此, 大气气溶胶已成为当今大气化学研究中最前沿的热点领域。

大气颗粒物是大气环境中组成最复杂、危害最大的污染物之一, 而其中的痕量金属则是最大的污染源之一<sup>[4]</sup>。大气颗粒物中的重金属污染物具有不可降解性, 不同化学形态的金属元素具有不同的

收稿日期: 2007-02-09; 修订日期: 2007-09-26

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (203110)

作者简介: 葛杨 (1974—), 女, 黑龙江密山人, 在读研究生, 主要从事环境监测方面的研究。

生物可利用性,重金属的长期存在可能对环境构成极大的潜在威胁<sup>[5]</sup>,同时痕量金属对人类健康也会产生危害<sup>[6]</sup>。过去对大气颗粒物中的无机化学成分往往侧重于总量分析,但有研究表明,重金属对环境的危害首先取决于其化学活性,其次才取决于其含量<sup>[7]</sup>。也就是说,环境重金属的生物毒性不仅与其总量有关,更大程度上由其形态分布所决定,不同的形态产生不同的环境效应,直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环。因此,痕量金属元素的形态分析逐渐成为环境研究的热点领域<sup>[8]</sup>。

近年来,大气气溶胶的形成、有机物和无机物的测定方面的综述已见报道<sup>[9-13]</sup>,今对大气气溶胶的采集、重金属的痕量分析和形态分析技术及其最新应用加以评述。

## 1 大气气溶胶样品的采集

大气气溶胶颗粒物的采集通常采用过滤式采样器、撞击式采样器和沉积式收集器<sup>[12]</sup>。

过滤式采样器采用过滤原理,一般用一个收集器将进入采样器的各种尺度的粒子全部收集。由于大气中气溶胶的含量很低,通常测定大气气溶胶中的重金属时采用高流量大气采样器,并且用孔径不同的两个或几个过滤器作收集器,将粒子尺度大小分成两部分或几部分分别收集。有报道使用五段分级高流量采样器将粒子分成 6 个尺度范围:  $> 10 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m} \sim 4.9 \mu\text{m}$ 、 $4.9 \mu\text{m} \sim 2.7 \mu\text{m}$ 、 $2.7 \mu\text{m} \sim 1.3 \mu\text{m}$ 、 $1.3 \mu\text{m} \sim 0.61 \mu\text{m}$ 、 $< 0.61 \mu\text{m}$ <sup>[14]</sup>。

撞击式采样器采用撞击原理,当携带质粒的气流突然转弯时,由于惯性,质粒将因撞击在不透气的收集片上而被附着,空气则绕过收集片。为防止质粒撞击弹离和被气流带走,收集片表面涂有粘性材料。常用的有五段多孔冲击分级器,以 Andersen 采样器的构造为例,样本空气依次通过一系列直径逐步减小的圆孔网,正对圆孔网为收集片。质粒在随样气行进过程中,大质粒因惯性大,首先撞击第一级收集片并被粘住,其他质粒随绕行气流进入第二级,因第二级收集片孔径较小,气流加速,使另一批较大质粒因惯性撞击而被粘住,以此类推,直到最小一批质粒被抽吸泵前的滤膜所收集。收集片为粘在硬塑环上纯度较高的超薄有机膜,背面以硬塑支托,以增加其机械强度<sup>[15]</sup>。

沉积式收集器采用人工表面,模拟干沉降发生

的天然表面,一般用于较大颗粒物的采集,常用桶型收集器、干湿沉降盘等。

据报道,约 75% ~ 90% 的重金属分布在  $\text{PM}_{10}$  中,且颗粒越小,重金属含量越高<sup>[16]</sup>,所以在颗粒物金属成分测定中沉积式收集器应用较少。过滤式和撞击式采样器各有利弊。撞击式采样器能按不同的粒径区间分级收集,但采样体积较小;过滤式采样器采样体积大,但采样过程中滤膜被粒子堵塞后,小于膜孔的粒子也会被收集,不适合分级采集。为了取长补短,可将这些采样器联用,以收集不同尺度范围的气溶胶颗粒。如在大气环境监测中,若需要粒径  $< 10 \mu\text{m}$  的样品,则先采用撞击式原理,将粒径  $> 10 \mu\text{m}$  的去除,然后用孔径为  $0.4 \mu\text{m}$  的过滤式采样器收集  $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$  的所有粒子<sup>[17]</sup>。

采集大气颗粒物金属样品时,滤膜的选择直接影响测定结果<sup>[18]</sup>。采样器使用的滤膜通常包括微孔滤膜、玻璃纤维滤膜、石英纤维滤膜、聚氯乙烯膜、聚丙烯膜等。微孔滤膜用硝酸纤维素同少量醋酸纤维素混合而成,有很高的采样效率,且空白值极低,在用硝酸、高氯酸加热消解时方便、快速、完全,是采集和测定大气颗粒物中金属元素的理想滤料<sup>[18]</sup>。使用玻璃纤维滤膜或石英滤膜对金属的测定结果有重要影响,尤其是与二氧化硅有关元素(钨和钛)的总浓度<sup>[18]</sup>。用玻璃纤维滤膜作采样滤料并用硝酸湿法浸出时,易形成糊状,难以分离,消解时极易发生崩溅<sup>[19]</sup>。石英滤膜 Na、Al、Ca、Mg 背景较高,难获得准确的测定结果,Fe、S、Ti、Mn、Pb、Cu、Zn、V 背景较低。尽管石英滤膜有较高的 Al、Ca、Mg 背景水平,但亚洲降尘样品中 Al、Ca、Mg 的含量非常高,所以采用石英滤膜也可获得有用的信息<sup>[20]</sup>。聚氯乙烯膜不耐热,最高使用温度约 65℃,而且由于它在水溶液中不易浸透,加热时容易卷曲,包裹在内的颗粒难以完全洗脱,用高氯酸、硝酸湿法消解时,又会发生猛烈的氧化燃烧,造成样品损失和不安全<sup>[21]</sup>。

## 2 大气气溶胶中痕量金属的定性定量分析方法

大气颗粒物中金属元素的分析目前多用湿化学法、原子吸收法、中子活化法、X-荧光法、火花源质谱法等。中子活化、X-荧光及火花源质谱法虽然灵敏度高,且不需要破坏样品,但仪器价格昂贵,很难推广,原子吸收法的灵敏度、准确度均能达

到环境分析要求<sup>[22]</sup>。

### 2.1 原子吸收法 (AAS)

AAS 因灵敏度高, 干扰少, 操作简便, 已广泛用于气溶胶中金属的测定。胡小玲<sup>[23]</sup>研究了大气中 Cd、Cu、Mn、Ni、Pb、Cr 同时连续测定的方法, 样品采用氢氟酸-硝酸溶解, 在水溶液中用火焰原子吸收法测定, 分析速度快, 数据准确可靠。董德明等<sup>[24]</sup>采用不锈钢缝管-火焰原子吸收法, 提高了测定灵敏度。Neira J 等<sup>[25]</sup>用高效液相色谱泵辅助进样, 延长了样品在检测器中的停留时间, 使检出限提高了一二个数量级。刘昌岭等<sup>[26]</sup>用石墨炉原子吸收法连续测定气溶胶中的 Cu、Co、Pb、Cd、Cr、Ni, 检出限为  $1.9 \times 10^{-12}$  g ~  $1.6 \times 10^{-10}$  g, RSD < 6.1%, 加标回收率为 90.4% ~ 106%。Vassilakos C 等<sup>[27]</sup>用石墨炉原子吸收法测定了 Cd、Ni、Pb, 并用冷原子吸收法和氢化物发生法测定了 Hg 和 As, 检出限 Cd、Hg、As 为 0.02 ng/m<sup>3</sup>, Pb 为 0.4 ng/m<sup>3</sup>, Ni 为 1.5 ng/m<sup>3</sup>。通过考察重金属与气象参数之间的关系, 发现其与温度和相对湿度有关, Pb 尤为突出, 除 Hg 外的大多数金属与氮氧化物、PM<sub>10</sub> 和臭氧等有密切关系。

### 2.2 质谱分析法 (MS)

MS 包括电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、激光微探针质谱 (LMMS)、二次离子质谱 (SMS)、同位素稀释质谱 (D-MS) 等, 由于具有多元素同时分析、灵敏、快捷、简便、干扰少等优点, 已广泛用于气溶胶中重金属的分析。质谱技术均是先对气溶胶粒子进行采集, 然后将样品放入质谱仪的真空腔内, 用激光或高能粒子撞击, 使其发生电离, 产生的离子用质谱检测, 根据质谱图分析气溶胶的化学组成。在样品采集过程中存在滤膜基体干扰, 采样时间长, 不能实时测量, 因而不能反映粒子的最初特征。由于离线技术存在的缺点和局限, 促进了在线技术的发展, 产生了表面电离质谱和激光电离质谱<sup>[28]</sup>, 目前报道较多的是 ICP-MS。高瑞英等<sup>[8]</sup>用 ICP-MS 研究了不同粒径降尘中 Cu、Pb、Zn、Cr 的形态分布。Wang C X 等<sup>[29]</sup>用该法比较了北京与荷兰代夫特两个城市不同时期大气中 Cu、Co、Zn、Pb、Cd 等元素含量的差异, 并对差异原因进行了探讨。Yang K X 等<sup>[30]</sup>先用微波消解, 然后用 ICP-MS 测定了大气中 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Se、Cd、Sb、Pb 等元素, 并讨论了 HF-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 消解体系对检出限的影响。

LMMS 的特点是在一个脉冲过程中使所有元素都离子化, 与具有全质量检测的飞行时间型质谱配合使用, 可进行颗粒物化学成分的痕量分析。具体检出限因元素而异, 碱金属最容易检出, 检出限为  $10^{-19}$  μg, 其余大部分元素的检出限为  $10^{-17}$  μg ~  $10^{-19}$  μg。低分辨率引起的同质异序干扰, 会给 LMMS 谱图解释带来一些困难, 可通过分析同位素或特征谱峰来解决<sup>[31]</sup>。

### 2.3 电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)

ICP-AES 具有多元素同时测定、操作简单、耗样量少、准确度高等优点, 尤其适用于大批样品的测定<sup>[32]</sup>。陈茂兴等<sup>[33]</sup>用 ICP-AES 法测定了 Al、Fe、Mn、Cu、Pb、Zn, 并讨论了这几种元素的时空分布及来源。刘昌岭等<sup>[34]</sup>用 ICP-AES 法和石墨炉原子吸收法测定了 Al、Fe、Ca、Mg、Mn、K、Na、V、Sr、Pb、Zn、Cd、Cr、Cu、Co、Ni, 分析了青岛市区大气颗粒物中金属元素的浓度及季节变化规律, 并对其来源进行了初步探讨。Antonio J 等<sup>[14]</sup>用 ICP-AES 法分析了 6 种粒径颗粒物中的 Mg、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cd、Pb, 了解了金属的尺度分布。

30 多年来, ICP-AES 以其优良的分析特性得到了迅速发展, 成为各种物料常规分析普遍采用的检测手段, 在气溶胶监测中必然会发挥其优势, 但该方法在我国的应用不及国外普遍。

### 2.4 中子活化法 (NAA)

NAA 是将稳定原子核转化为放射性原子核, 然后分析其射线。现代中子活化分析利用反应堆产生的热中子将样品原子核活化, 已发展为一种成熟的核分析技术, 成为超微量、微量乃至常量元素分析的一种重要手段。NAA 以其灵敏度和准确度高、精密度好、不破坏样品、多元素同时分析等优点, 已广泛应用于各个研究领域<sup>[35]</sup>, 但存在着设备较昂贵、分析费用较高、对不同形态元素分析需分离处理等问题。杨东贞等<sup>[36]</sup>用 NAA 法测定了大气气溶胶中 20 种金属元素, 并分析了其来源。Biegalski S R 等<sup>[37]</sup>用 NAA 法测定了气溶胶中 15 种金属元素, 研究了重金属的来源及季节变化规律, 并初步探讨了其与赤潮之间的可能关系。常辉等<sup>[2]</sup>用 NAA 法分析了大气气溶胶和煤飞灰中的元素含量, 并计算了其在各种形态中的分配比例, 结果表明, 气溶胶中的不同元素在各种形态中的分布存在差异, 人为源元素的环境可交换态比例较高。

## 2.5 荧光光谱法

荧光光谱法有 X-射线荧光光谱法 (XRFS) 和质子 X 荧光法 (PIXE), 其最大优点是多元素同步分析, 省略了样品预处理程序, 避免了可能引入的误差<sup>[38]</sup>。PIXE 法是 20 世纪 70 年代初发展起来的一种多元素痕量分析技术, 利用静电加速器提供的能量, 为 2 MeV 左右的质子束轰击样品, 使样品中各种元素的原子内壳层电离, 用 Si(Li) 探测器测量外壳层电子填充内壳层空位时所辐射的特征 X 射线, 由特征 X 射线的能量确定样品中的元素成分。该法具有灵敏、快速、无损和多元素同时分析等特点, 分析一个样品一般只需几分钟, 可以测定样品原子序数  $Z \geq 12$  的所有元素。XRFS 法与 PIXE 法的基本工作原理类似, 只是灵敏度较低, 测定范围较窄。Szilagyi V 等<sup>[39]</sup>用 XRFS 法分析了大气气溶胶中的 Na, Al, K, Ca, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Pb。黄继忠等<sup>[40]</sup>用 PIXE 法测定了云冈石窟大气颗粒物中的金属元素, 研究了其富集特征和污染源。Cong Z Y 等<sup>[41]</sup>测定了西藏地区夏季大气中的 Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Br, Se, 结果表明, 由于人类活动, Cr, Ni, Cu, Zn, As 等元素已经通过大气层传输到该地区。

运用扫描电镜结合 X 射线能谱分析不同污染源颗粒物中的元素含量及形态特征, 能有效观察每个颗粒物表面的微细结构及元素特征, 有助于识别大气颗粒物的来源, 提出有效防治大气污染的对策<sup>[42]</sup>。

## 3 大气气溶胶中重金属的形态分析方法

早在 1980 年, Florence T M 等<sup>[43]</sup>就预言了形态分析的重要意义。越来越多的证据表明, 环境中物质的化学形态不仅决定其生物活性和毒性, 而且也影响其在生物体内、生态环境中的迁移转化过程。因此, 形态分析能提供更多的有用信息, 在生命科学、环境生物学、环境地学、环境工程学等研究中具有重要意义<sup>[44-45]</sup>。形态分析分为物理形态与化学形态 2 大类。代表性的物理形态方法由 Tessier A 等提出<sup>[46]</sup>, 将沉积物或土壤中金属元素的形态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物结合态与残渣态; 化学形态一般指某一元素以特定的分子、电子和原子核结构存在的形式, 包括同位素、不同价态、无机化合物、有机络合

物、有机金属化合物、大分子络合物等<sup>[47]</sup>。迄今为止, 国内外对大气颗粒物中金属元素的特征及浓度研究中总量测定较多, 形态研究尚不多见, 已有的报道多侧重于物理形态分析。

### 3.1 ICAP-AES 法

ICAP-AES 具有高激发温度和原子化效率, 是形态分析中使用较多的检测技术。谢华林等<sup>[48]</sup>用 ICAP-AES 法测定了颗粒物中 Ca, Mg, Al, Mn, Fe, Zn, Pb, V, Cu, Co 在各种物理形态中的含量, 计算了元素在各种形态中的分配比例, 结果表明, 对人体危害较大的金属元素主要富集在  $< 20 \mu\text{m}$  的细颗粒上, Mn, Zn, Cu, Co 主要分布在氧化态、水可溶态、碳酸盐态和有机态中, Pb, V 主要分布在不溶态中, 据此对颗粒物中元素的来源进行了探讨。

### 3.2 AAS 法

AAS 在痕量分析中的应用最广泛。何桂华等<sup>[4]</sup>借鉴 Tessier 形态分类方法研究了降尘中 Cu, Pb, Zn, Cr 的存在形态, 用石墨炉原子吸收法测定痕量 Cu, Pb, Cr, 火焰原子吸收法测定 Zn, 结果表明, Cu, Pb, Cr 在降尘中有不同程度的富集, Cu, Pb, Zn, Cr 在土壤和降尘中的形态分布规律有所不同, 讨论了不同存在形态对人体和环境的危害。吕玄文等<sup>[49]</sup>用火焰原子吸收法研究了大气颗粒物样品在模拟酸雨和湖水条件下重金属元素 Cu, Pb, Zn 的形态迁移和变化, 结果表明, 大气颗粒物中的 Cu, Pb, Zn 在不同条件下形态发生了明显的迁移变化, 由于条件不同, 迁移规律也明显不同。

### 3.3 NAA 法

利用 NAA 法能同时测定多种元素的优点, 常辉等<sup>[2]</sup>将其应用于颗粒物中金属元素的形态分析, 按 Tessier 法分级并分析了室内和室外气溶胶、煤飞灰中元素的组成及水可溶态、氧化物态等形态, 计算了元素在各形态中的分配比例。按照气溶胶中元素不同种态的环境和生物活性及主要来源分类, 评述了元素在环境和生态系统中的吸收和转化能力, 并就气溶胶中元素对环境的影响作了初步探讨。

### 3.4 ICAP-MS 法

ICAP-MS 已逐渐成为形态分析中应用最多的检测方法。高瑞英等<sup>[8]</sup>根据四步萃取法对降尘样品预处理, 然后采用 ICAP-MS 法测定, 研究了不同粒径降尘样品中有毒重金属元素 Cu, Pb, Zn, Cr 的物理形态分布特征。

### 3.5 扫描电镜 - X 射线能谱分析法 (SEM - EDX)

SEM - EDX 具有显微形貌观测、单个粒子分析和自动分析大量粒子的能力,在分析测试中占有重要地位。该技术针对气溶胶样品以细小颗粒形态存在的特点,对混合物本质进行分析表征,可为大气颗粒物污染源的识别和排放量估计提供直接和明确的信息,同时也成为研究颗粒物所经历的大气化学过程的有力手段。刘咸德等<sup>[50]</sup>用 SEM - EDX 法分别进行单个颗粒物的分析和多个颗粒物的复合分析,快速得到了细节丰富的信息,获得了颗粒物来源的定性和导向性结论,有利于进一步化学分析表征和来源解析的模式计算。

张红等<sup>[51]</sup>运用 SEM - EDX 法对山西晋城市大气颗粒物的环境样品和排放源样品进行了形态特征分析和元素测定,并在此基础上,用化学质量平衡模型进行了颗粒物来源的污染贡献率计算。电镜结果对颗粒物的形态特征提供了直观的图像,在一定程度上定性得出了颗粒物的来源,为化学质量平衡法计算大气颗粒物的贡献率提供了依据。

董树屏等<sup>[52]</sup>采取手动分析和自动分析相结合的方法识别大气颗粒物来源,所分析的颗粒物数目大大增加,统计意义增强,不仅得到了更为合理的颗粒物分类结果,而且在粒径分布、细颗粒分析、有机颗粒识别等方面得到了更多的信息,同时还揭示了手动分析结果和自动分析结果的一致性及各自的特点。

Liu X D 等<sup>[53]</sup>应用 SEM - EDX 法对单个颗粒进行了形貌观察和主要元素成分分析,并对颗粒物进行了源解析。

杨文敏等<sup>[42]</sup>首次在国内运用 SEM - EDX 法对不同污染源颗粒物的元素含量及形态特性进行了分析,指出 4 种大气污染源所排放的颗粒物具有各自的特征元素和外观形态特性。

目前,在化学形态分析方面的报道很少,主要涉及的是汞的形态分析。Denis M S 等<sup>[54]</sup>连续测定了多伦多市区大气气溶胶中的汞,并针对汞的各种形态进行了探讨。商立海等<sup>[55]</sup>利用 Tekran 2537A 型大气自动测汞仪采样并测定了气态总汞,采用镀 KC 扩散管法采集大气样品<sup>[56-57]</sup>,热解还原结合金汞齐法分析,最后用冷原子荧光仪测定,结果表明贵阳市大气中的汞主要来自人为释放源。

以仪器联用为主要手段的各种形态分析技术正在迅速发展<sup>[58]</sup>,已将分析化学从元素、原子水平

带入区分分子的形态水平,仪器检出限也降低了几个数量级。目前针对大气气溶胶的形态分析研究还很薄弱,得到的分析结果难以提供重金属元素在大气中的分布、转化及对人类的危害程度等信息,在评价环境污染水平和选择治理方法上存在一定的不确定性,该领域的研究亟待加强。

## 4 存在的问题及发展方向

从大气气溶胶中重金属的痕量分析和形态分析现状看,虽然人们对该领域的重视程度日益增加,并在重金属来源、分布与积累、环境活性、迁移转化、生物毒性等方面取得了较多的成果,但研究的范围、内容及方法还比较局限,尤其在形态分析方面还有很多问题未得到解决。如实验过程对提取有效性的影响;粒度分布与矿物组成对测定准确性的影响;样品制备过程会造成形态发生改变;使用不同的提取方法及提取过程中使用不同的试剂会对测定结果产生影响,使数据之间缺乏可比性等<sup>[59]</sup>。由于目前缺乏快速可靠的分析手段来确定所有形态元素的浓度,在实际应用中,大多根据其不同行为特征进行形态分析。另外,形态分析目前基本侧重于物理形态分析,难度较大,且本身具有局限性,如通常获取的大气颗粒物样品少,预处理难度大等。

总之,目前国内大气气溶胶中的重金属研究尤其是形态分析还极为薄弱。该项研究不仅是化学、环境科学和数理统计学的结合,而且与气象、生物、材料等方面的理论和研究方法密切相关,研发可靠的分析方法和检测仪器,实现多种方法的联用<sup>[60]</sup>,准确测定环境中痕量元素的化学形态是今后的主要发展方向。

### [参考文献]

- [1] 王明星. 大气化学 [M]. 北京:气象出版社, 1999.
- [2] 常辉, 杨绍晋, 董金泉, 等. 大气气溶胶中元素种态研究 [J]. 环境化学, 2000, 19(6): 485 - 500.
- [3] 毛节泰, 张军华, 王美华. 中国大气气溶胶研究综述 [J]. 气象学报, 2002, 60(5): 625 - 634.
- [4] 何桂华, 高连存, 冯素萍, 等. 大气降尘中痕量金属元素铜、铅、锌、铬的形态分析 [J]. 山东大学学报 (自然科学版), 1994, 29(3): 332 - 337.
- [5] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布 [J]. 环境工程, 2002, 20(6): 55 - 57.
- [6] SHARMA M, MALOO S. Assessment of ambient air  $PM_{10}$  and  $PM_{2.5}$  and characterization of  $PM_{10}$  in the city of Kanpur [J].

- Indian Atmospheric Environment, 2005, 39: 6015 - 6026
- [ 7 ] 钱嫦萍, 陈振楼, 毕春娟. 潮滩沉积物重金属生物地球化学研究进展 [J]. 环境科学研究, 2002, 15 (2): 49 - 51.
- [ 8 ] 高瑞英, 郭璇华. 应用 ICP - MS 测定大气降尘中有毒重金属的化学形态 [J]. 广东化工, 2005 (5): 46 - 48.
- [ 9 ] PRATSN IS S E, VEMURY S. Particle formation in gases: A review [J]. Powder Technology, 1996, 88 (3): 267 - 273.
- [ 10 ] 黄虹, 李顺诚, 曹军骥, 等. 大气气溶胶中有机碳和元素碳监测方法的进展 [J]. 分析科学学报, 2006, 22 (2): 225 - 229.
- [ 11 ] 邹宁, 曾立民, 邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展 [J]. 北京大学学报 (自然科学版), 2005, 41 (6): 957 - 964.
- [ 12 ] 牛红云, 黄宏, 高士祥, 等. 大气气溶胶中有机成分研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6 (2): 10 - 15.
- [ 13 ] ATKINSON R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub> [J]. Atmospheric Environment, 2000, 34 (12 - 14): 2063 - 2101.
- [ 14 ] ANTON D J, ESPINOSA F H, QUEZM T R, et al. Size distribution of metals in urban aerosols in Seville (Spain) [J]. Atmospheric Environment, 2001, 35 (14): 2595 - 2601.
- [ 15 ] 章澄昌, 周文贤. 大气气溶胶教程 [M]. 北京: 气象出版社, 1995.
- [ 16 ] MOHANRAL R, AZEEZ P A, PRISCELLA T. Heavy metal in airborne particulate matter of urban combatore [J]. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 2004, 47: 162 - 167.
- [ 17 ] 朱元. 大气气溶胶的检测方法研究 [J]. 环境科学与技术, 2005, 28 (增刊): 175 - 177.
- [ 18 ] 陈德容, 康清蓉, 幸梅, 等. ICP - AES 测定大气颗粒物中金属元素 [J]. 光谱实验室, 2004, 21 (4): 749 - 751.
- [ 19 ] 王志伟, 朱文, 朱慧芳, 等. 用原子吸收法测定大气颗粒物中的金属元素——用 CA - CN 型微孔滤膜采样 [J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19 (3): 385 - 387.
- [ 20 ] GUO Z G, FENG J L, FANG M, et al. The elemental and organic characteristics of PM<sub>2.5</sub> in Asian dust episodes in Qingdao, China, 2002 [J]. Atmospheric Environment, 2004, 38: 909 - 919.
- [ 21 ] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [ 22 ] 陈如君, 曹守仁, 吉荣娣. 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, 1989, 6 (6): 17 - 19.
- [ 23 ] 胡小玲. 大气尘埃中几种金属元素的测定 [J]. 兰化科技, 1996, 14 (1): 55 - 57.
- [ 24 ] 董德明, 于连生, 刘森, 等. 大气悬浮颗粒中一些微量金属元素的测定方法 [J]. 吉林大学自然科学学报, 1995 (3): 68 - 72.
- [ 25 ] NERA J, BERNDT H. Determination of Cd and Pb at  $\mu\text{g/L}$  levels by HHPN-beam injection flame furnace-AAS [J]. Fresenius' Journal Analytical Chemistry, 2000 (368): 649 - 655.
- [ 26 ] 刘昌岭, 张红, 李学刚, 等. 石墨炉原子吸收连续测定气溶胶中重金属 [J]. 理化检验 (化学分册), 1997, 33 (8): 350 - 351.
- [ 27 ] VASSLAKOS C, VEROS D, MICHPOULOS J, et al. Estimation of selected heavy metals and arsenic in PM<sub>10</sub> aerosols in the ambient air of the Greater Athens Area, Greece [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 140 (1 - 2): 389 - 398.
- [ 28 ] 夏注红, 封素敏, 方黎, 等. 大气气溶胶质谱研究进展 [J]. 量子电子学报, 2003, 20 (2): 147 - 151.
- [ 29 ] WANG C X, ZHU W, PENG A, et al. Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Netherlands [J]. Environment International, 2001, 26: 309 - 313.
- [ 30 ] YANG K X, SWAMI K, HUSAN L. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2002, 57: 73 - 84.
- [ 31 ] 于春海, 李艳芳, 周强, 等. 大气单颗粒物的成分、形态分析方法 [J]. 煤矿环境保护, 2001, 15 (2): 58 - 61.
- [ 32 ] 林学辉, 刘昌岭, 张红, 等. 等离子体发射光谱法同时测定大气气溶胶中多种金属元素 [J]. 岩矿测试, 1998, 17 (2): 143 - 146.
- [ 33 ] 陈茂兴, 冯丽娟, 李先国, 等. 青岛地区大气气溶胶中微量金属的时空分布 [J]. 环境化学, 2004, 23 (3): 334 - 340.
- [ 34 ] 刘昌岭, 宋苏烦, 夏宁, 等. 青岛市区大气颗粒物中重金属的浓度及其来源研究 [J]. 青岛大学学报, 1998, 11 (3): 42 - 46.
- [ 35 ] 汪新福, 朱光华, 沈新尹. 颗粒物滤膜样品微量元素浓度的中子活化分析 [J]. 核技术, 2001, 24 (4): 283 - 287.
- [ 36 ] 杨东贞, 于海青, 丁国安, 等. 北京北郊冬季低空大气气溶胶分析 [J]. 应用气象学报, 2002, 1 (13): 113 - 126.
- [ 37 ] BIEGALSKI S R, VLLAREAL T A. Correlations between atmospheric aerosol trace element concentrations and red tide at Port Aransas, Texas, on the Gulf of Mexico [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2005 (263): 767 - 772.
- [ 38 ] 朱光华, 王广甫, 张仁健. 多种离子束分析技术在大气气溶胶研究中的应用 [J]. 核技术, 2005, 28 (12): 922 - 924.
- [ 39 ] SZLAGYIV, HARTYAN I Z. Development of an X-ray fluorescence spectrometric method for the analysis of atmospheric aerosol samples [J]. Microchemical Journal, 2005 (79): 37 - 41.
- [ 40 ] 黄继忠, 史变青, 解廷藩. 云冈石窟大气总悬浮微粒金属元素富集特征及污染源初探 [J]. 东南文化, 1999 (2): 122 - 125.
- [ 41 ] CONG Z Y, KANG S C, LU X D, et al. Elemental composition of aerosol in the Nam Co region, Tibetan Plateau, during summer monsoon season [J]. Atmospheric Environment, 2007, 41 (6): 1180 - 1187.
- [ 42 ] 杨文敏, EMERSON R J, 赵毓梅, 等. 四种大气污染颗粒物的特征元素分布及形态特征 [J]. 中国环境监测, 1995, 11 (3): 23 - 25.
- [ 43 ] FLORENCE T M, BATLEY G E. Chemical speciation in natural

(下转第 39 页)

表 4 实际样品测定与加标回收试验结果 (n = 6)

样品	生活垃圾		污水处理厂 污泥		制药厂氯化可 的松菌丝渣		农药厂絮凝 污泥		空白		
测定值	6.31	6.31	28.84	28.58	37.83	39.60	66.16	66.97			
w / (g · kg <sup>-1</sup> )	6.48	6.35	28.26	28.31	37.55	40.63	67.73	67.47			
	6.61	6.62	28.83	29.15	37.73	38.90	68.77	66.85			
	6.47	6.31	29.14	29.30	38.80	38.04	68.64	66.56			
	6.35	6.11	28.03	28.68	38.41	38.83	65.24	65.67			
	6.62	6.18	28.22	28.48	38.50	36.65	65.14	64.16			
测定均值 w / (g · kg <sup>-1</sup> )	6.47	6.31	28.55	28.75	38.14	38.78	66.95	66.28			
RSD / %	2.0	2.8	1.6	1.4	1.3	3.5	2.5	1.8			
样品含氮质量 m / mg	3.148	3.155	2.862	2.964	3.882	3.948					
加标量 m / mg	2.566	5.604	2.671	2.147	2.880	2.749			0.367	0.812	0.786
回收量 m / mg	2.762	5.092	2.716	2.082	2.626	2.991			0.343	0.747	0.723
回收率 / %	108	90.9	102	97.0	91.2	109			93.5	92.0	92.0

[参考文献]

[1] ISO 13878, Soil quality determination of total nitrogen content by dry combustion[S].

[2] 中华人民共和国农业部. NY/T 53 - 1987 土壤全氮测定法(半微量开氏法)[S]. 北京:中国标准出版社, 1987.

[3] 中华人民共和国建设部. CJ/T 103 - 1999 城市生活垃圾全氮的测定 半微量开氏法[S]. 北京:中国标准出版社, 1999.

[4] ISO 11261. 1995, Soil quality determination of total nitrogen-modified kjeldahl method[S].

[5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京:中国环境科学出版社, 2002.

[6] 苏晓燕. 过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定水中总氮的几点体会[J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12(S2): 45.

[7] 本栏目责任编辑 姚朝英

(上接第 14 页)

waters[J]. CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, 1980, 9(1): 219 - 296.

[44] 梁淑轩, 孙汉文. 痕量元素形态分析技术及其应用研究进展[J]. 理化检验(化学分册), 2003, 39(7): 434 - 438.

[45] 李艳廷, 李方. 环境中无机铬形态分析研究进展[J]. 化学研究与应用, 2000, 10(12): 476 - 481.

[46] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844 - 851.

[47] SZPUNAR J, LOBNSKI R. Speciation in the environmental field-trends in analytical chemistry[J]. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 1999, 363(5): 550 - 557.

[48] 谢华林, 张萍, 贺惠, 等. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布[J]. 环境工程, 2002, 20(6): 55 - 58.

[49] 吕玄文, 陈春瑜, 黄如, 等. 大气颗粒物中重金属的形态分析与迁移[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2005, 33(1): 75 - 78.

[50] 刘咸德, 贾红, 齐建兵, 等. 青岛大气颗粒物的扫描电镜研究和污染源识别[J]. 环境科学研究, 1994, 7(3): 10 - 17.

[51] 张红, 侯涛, 范文标. 晋城市大气颗粒物的电镜分析及来源鉴别[J]. 山西大学学报(自然科学版), 2000, 23(2): 182 - 185.

[52] 董树屏, 刘涛, 孙大勇, 等. 用扫描电镜技术识别广州市大气颗粒物主要种类[J]. 岩矿测试, 2001, 20(3): 202 - 207.

[53] LIU X D, DONG S P, LI Y W. Characterization of atmospheric aerosol: single particle analysis with scanning electron microscope[J]. 环境化学, 2003, 22(3): 223 - 226.

[54] DENISM S, SONG X J, LU J Y, et al Atmospheric gaseous elemental mercury in downtown Toronto[J]. Atmospheric Environment, 2006, 40: 4016 - 4026.

[55] 商立海, 冯新斌, 郑伟, 等. 贵阳市大气中气态汞形态分布特征的初步研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2003, 22(2): 156 - 158.

[56] XIAO Z, SOMMER J, WEISS, et al Sampling and determination of gas phase divalent mercury in the air using a KCl coated denuder[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1997(358): 386 - 391.

[57] FENG X B, SOMMER J, GGRDFELDT K, et al Improved determination of gaseous divalent mercury in ambient air using KCl coated denuders[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2000(366): 423 - 428.

[58] SZPUNAR J, LOBNSKI R. Multidimensional approaches in biochemical speciation analysis[J]. Analytical & Bioanalytical Chemistry, 2002(373): 404 - 411.

[59] 韩春梅, 王林山, 巩宗强, 等. 土壤中重金属形态分析及其环境学意义[J]. 生态学杂志, 2005, 24(12): 1499 - 1502.

[60] 黎刚. 环境遥感监测技术进展[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 8 - 11.

本栏目责任编辑 姚朝英