

PM_{2.5} 中金属元素在线监测与滤膜采集 - 实验室检测比对

董晶晶¹, 陆晓波¹, 杨丽莉¹, 丁峰¹, 刘军¹, 葛颖²

(1. 江苏省南京环境监测中心, 江苏 南京 210013; 2. 南京大学, 江苏 南京 210046)

摘要:在2017年2月、5月、8月、11月期间各选取20 d连续采样,采用在线监测和滤膜采集-实验室检测2种方法分析南京市大气PM_{2.5}中多种金属元素,并将两方法的测定结果作比对分析。结果表明,K、Fe、Zn、Cu、Pb、Se、V、Ni元素日均值总体相近,其余元素略有差异;Pb、As、V元素相关系数 R^2 均在0.70及以上,Cu、K、Mn元素相关性略差,均具可比性。Fe、Zn、Ca、Al、Ba、Cr、Ni元素测定更偏向采用滤膜采集-实验室检测法,K、Mn、Pb、Cu、As、V、Se元素测定2种监测方法均可,若要快速且长期监测数据,则在线监测法更好。

关键词:金属元素;PM_{2.5};在线监测;滤膜采集-实验室检测

中图分类号:O657.63;O657.34

文献标志码:B

文章编号:1006-2009(2020)04-0055-03

Comparison of On-line Monitoring and Filter Film Collection-Laboratory Testing for the Determination of Metals in PM_{2.5}

DONG Jing-jing¹, LU Xiao-bo¹, YANG Li-li¹, DING Feng¹, LIU Jun¹, GE Ying²

(1. Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China;

2. Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210046, China)

Abstract: Various metallic elements in PM_{2.5} in the atmosphere of Nanjing were determined by on-line monitoring and filter film collection-laboratory testing for 20 consecutive days each month in February, May, August and November, 2017. Comparing the test results by the two methods, daily mean values of K, Fe, Zn, Cu, Pb, Se, V and Ni were general the same, others were slightly different. The correlation coefficients R^2 of Pb, As and V were all over 0.70, the correlation of Cu, K and Mn were slightly poor, and they were all comparable. Filter film collection-laboratory testing method was suitable for determining Fe, Zn, Ca, Al, Ba, Cr and Ni, K, Mn, Pb, Cu, As, V and Se could be determined by the two methods. The online method was better for rapid or long-term monitoring.

Key words: Metallic element; PM_{2.5}; On-line monitoring; Filter film collection-laboratory testing

大气PM_{2.5}易携带大量有毒有害物质,同时具有不可降解性,会对环境造成影响^[1]。大气PM_{2.5}中金属元素分析多采用滤膜采集-实验室手工分析法,杜青等^[2]用聚四氟乙烯膜采样,硝酸-过氧化氢-氢氟酸微波消解样品,用ICP-MS法测定消解后的样品,除此之外还有原子吸收分光光度法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法^[3-5]等。滤膜采集-实验室检测法过程烦琐,样品需前处理,试验周期较长,易产生损失等。在线监测设备具有快速无损分析等优点,近年来被运用到大气颗粒物金属监测的研究中^[6-8]。目前对大气颗粒物中金属测定的技术与方法不完备,标准中

只规定少数重金属项目,且在线监测金属方面没有相关标准^[9]。今用环境空气在线金属分析仪与滤膜采集-实验室检测同时监测PM_{2.5}中金属元素,并做比对分析,验证在线设备测定的适用性。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

收稿日期:2019-07-08;修订日期:2020-07-02

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(1707);南京市环保护基金资助项目(201805)

作者简介:董晶晶(1989—),女,江苏盐城人,助理工程师,本科,主要从事环境空气自动监测工作。

Xact-625 型环境空气在线金属分析仪, 美国 COOPER 公司; TH-16A 型四通道采样器, 武汉天虹公司; NexIONTM 300X 型电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS), 珀金埃尔默公司。在线监测仪器采样滤膜为河北先河品牌定制滤膜。手工采样滤膜为 Whatman 公司滤膜。试剂主要为硝酸、氢氟酸。

1.2 样品采集与分析

在线监测: 环境空气以 16.7 L/min 的采样流量通过 PM_{2.5} 颗粒物粒径切割器, 利用卷轮式 PTFE 材质滤纸带进行样品采集, 采集完自动移至分析区, 利用 X 射线荧光法 (XRF) 对滤纸带上的沉积点进行快速无损分析, 最终计算金属元素质量浓度。在线监测设备是 24 h 不间断运行, 设备运行周期是采样 1 h 分析 1 h, 分析元素包括 K、Fe、Zn、Ca、Al、Si、Mn、Pb、Cu、Ti、As、V、Ba、Cr、Se、Ag、Cd、Ni、Au、Co、Sn、Sb、Tl、Hg 共计 24 种。

滤膜采集 - 实验室检测: 采样地点位于江苏省南京环境监测中心 6 楼楼顶。采用 TH-16A 型四通道采样器采集 PM_{2.5}, 采样流量为 16.7 L/min, 采样膜为 Teflon 材质滤膜。四通道采样器采样口与在线监测设备采样相距约 1 m。采样时间为 2017 年 2 月、5 月、8 月、11 月, 按春、夏、秋、冬四季各选取 20 d 进行连续采样; 采样时段为每天上午 10:00—次日 8:00, 共计 22 h; 共获得 PM_{2.5} 滤膜样品 80 张, 样品放置在膜盒中于 4 °C 下冷藏保存, 最长保存期限不超过 180 d。参照标准《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) 对样品做前

处理, 利用陶瓷刀将膜片剪成小块再加氢氟酸 - 硝酸浸没, 微波消解, 样品处理后用电感耦合等离子体质谱仪分析。分析元素包括 Ag、Ba、Be、Cd、Ce、Li、Mn、Se、Sr、Tl、V、As、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Al、Ca、Fe、K、Mg、Na、Zn 共计 24 种。

1.3 数据处理与质控

在线监测数据选取与滤膜采集同时段数据进行统计, 以日均值计算。在线金属分析仪在运行期间因故障或者维护等原因有数据缺失, 故参与比对有效样品天数为 65 d。两种方法相同元素为 K、Fe、Zn、Ca、Al、Mn、Pb、Cu、As、V、Ba、Cr、Se、Ag、Cd、Ni、Co、Tl 共计 18 种, 因部分元素浓度较低无法参与比对, 故比对元素为 K、Fe、Zn、Ca、Al、Mn、Pb、Cu、As、V、Ba、Cr、Se、Ni 共计 14 种。

在线重金属分析仪的质控包括自动校准与手动校准。仪器通过定期自动 (能量校准、内标源校准) 和手动校准 (膜片校准和流量校准) 来保证仪器分析的准确性。实验室检测通过标准曲线核查、设置采样空白和样品空白、设置 20% 的平行样和样品加标样的质控手段保证仪器分析的准确性。

2 结果与讨论

2.1 金属元素浓度分析

14 种元素在线监测与滤膜采集 - 实验室检测的结果见表 1。由表 1 可知, K、Fe、Zn、Cu、Pb、Se、V、Ni 元素均值总体相近, 其余元素略有差异。按季节来看, 两种监测方法 K、Fe、Zn、Ca、Pb、Cu 元素秋冬季均值要高于春夏季均值, 不过总体趋势一

表 1 PM_{2.5} 金属元素在线监测及滤膜采集 - 实验室检测的均值

Table 1 Average value of metallic elements in PM_{2.5} by on-line monitoring and filter film collection-laboratory testing

元素	在线监测				滤膜采集 - 实验室检测			
	春	夏	秋	冬	春	夏	秋	冬
K	0.74 ± 0.39	0.26 ± 0.05	0.68 ± 0.27	1.08 ± 0.43	1.01 ± 0.57	0.37 ± 0.23	0.68 ± 0.47	0.88 ± 0.55
Fe	0.61 ± 0.23	0.34 ± 0.12	0.78 ± 0.38	0.47 ± 0.21	0.96 ± 1.14	0.33 ± 0.39	0.42 ± 0.40	0.43 ± 0.50
Zn	0.15 ± 0.05	0.13 ± 0.07	0.28 ± 0.13	0.16 ± 0.08	0.36 ± 0.12	0.19 ± 0.09	0.21 ± 0.08	0.11 ± 0.08
Ca	0.33 ± 0.14	0.18 ± 0.04	0.50 ± 0.30	0.25 ± 0.10	0.40 ± 0.26	0.20 ± 0.27	0.97 ± 0.72	0.35 ± 0.13
Al	0.31 ± 0.03	0.26 ± 0.01	0.31 ± 0.04	0.34 ± 0.03	1.34 ± 1.95	0.34 ± 0.37	0.41 ± 0.97	0.23 ± 0.27
Mn	46.3 ± 18.7	27.4 ± 10.8	62.0 ± 26.9	46.6 ± 28.8	26.0 ± 11.6	16.4 ± 18.2	37.7 ± 17.9	17.8 ± 11.6
Pb	36.0 ± 11.2	32.0 ± 15.9	57.9 ± 24.5	59.7 ± 21.0	38.9 ± 13.4	26.6 ± 17.3	58.8 ± 26.2	55.5 ± 26.3
Cu	23.9 ± 9.21	16.2 ± 6.57	35.9 ± 28.6	36.6 ± 19.0	22.2 ± 21.7	13.1 ± 9.78	26.4 ± 20.6	23.3 ± 14.1
As	9.33 ± 4.66	5.74 ± 2.43	13.7 ± 7.87	14.4 ± 10.8	5.18 ± 2.33	3.02 ± 1.30	5.76 ± 3.48	6.20 ± 5.46
V	5.74 ± 3.99	3.13 ± 2.96	4.27 ± 3.24	1.78 ± 2.64	3.46 ± 2.40	2.01 ± 1.48	3.30 ± 2.36	1.57 ± 1.17
Ba	8.30 ± 4.24	6.77 ± 2.13	14.4 ± 7.00	37.9 ± 35.3	79.6 ± 80.5	17.8 ± 26.7	12.8 ± 9.33	21.7 ± 20.4
Cr	5.14 ± 2.61	3.64 ± 3.24	7.64 ± 3.93	5.19 ± 3.53	14.6 ± 13.6	13.4 ± 15.9	20.4 ± 26.8	13.2 ± 16.4
Se	5.09 ± 2.30	2.80 ± 1.08	5.03 ± 3.02	6.58 ± 2.82	3.70 ± 1.75	2.79 ± 1.26	6.47 ± 3.78	3.34 ± 1.66
Ni	3.22 ± 1.77	2.15 ± 1.69	4.10 ± 2.04	2.30 ± 1.54	4.89 ± 4.24	3.36 ± 5.03	9.37 ± 15.5	4.03 ± 7.61

致;As、V、Cr、Se、Ni、Mn 元素由于本底值比较低,故趋势不明显;滤膜采集 - 实验室检测法分析 Al、Ba 元素春季均值最高,而在线监测方法分析的 Al 元素季节趋势比较平稳,Ba 元素秋冬季均值高于春夏季均值,两种方法测定结果的趋势不一致,可比性不高。

2.2 相关性分析

将 PM_{2.5} 中金属元素在线监测与滤膜采集 - 实验室检测结果做统计分析,以散点图添加趋势线的形式比对。结果表明,Pb、As、V 元素相关性较好,相关系数 R^2 均在 0.70 及以上;虽然 Cu、K、Mn 元素相关性略差,相关系数 R^2 为 0.50 ~ 0.60,Se、Ca 元素相关性更弱,相关系数 R^2 为 0.20 ~ 0.50,但上述元素两种监测方法的测定结果之间均具有可比性;Zn、Ni、Cr、Al、Fe、Ba 元素相关系数 R^2 均在 0.10 以下,不具有可比性。由此可见,不同元素相关性存在差异,主要与分析方法不同,滤膜采集本身的误差,实验室检测样品前处理过程中产生的损失及 X 射线荧光法的光谱干扰等因素有关。

2.3 典型元素

K、Pb、V 元素按表 1 的均值可分为 3 个质量浓度区域,K 元素在 100 ng/m³ 以上,Pb 元素为 10 ng/m³ ~ 100 ng/m³,V 元素在 10 ng/m³ 以下,且 3 种元素的相关性较好。K 元素被认为是生物质燃烧的示踪物^[10],在监控秸秆焚烧期间被作为一项监控指标;Pb 元素属于重金属元素,对环境和人体都会产生不同程度的危害,且在《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)中对 Pb 元素作了限值规定;V 元素是燃油的特征元素^[10],故选取 K、Pb、V 元素作为典型元素对比分析。通过对比表 1 中 K、Pb、V 元素的测定结果和季节变化趋势及其相关性,说明在分析 K、Pb、V 元素方面,在线监测与滤膜采集 - 实验室检测的测定结果具有可比性。K、Pb、V 元素小时趋势比对结果表明,K 元素虽然有少部分时间点实验室检测值略高于在线监测值,可能与在线监测的采样时间有关系,但是总体较一致;Pb 元素吻合程度比较高;V 元素在线监测值略高于实验室检测值,可能是 V 元素本底值较低,实验室检测法预处理时会产生损失,而在线监测方法采用的 X 射线荧光法是无损分析。综上所述,虽然两种监测方法分析 K、Pb、V 元素均合适,但是在长期监测过程中,在线监测方法更具有优势。在线监测方法采用的 X 射线荧光技术属于无损分析技

术,无需对样品进行前处理,每小时分析一组样品,尤其如 K 元素在监控秸秆焚烧期间样品量大,利用在线仪器可以实时监控,提高工作效率。

3 结语

通过在线监测和滤膜采集 - 实验室检测方法比对,Fe、Zn、Ca、Al、Ba、Cr、Ni 元素测定更偏向采用滤膜采集 - 实验室检测法,而 K、Mn、Pb、Cu、As、V、Se 元素测定两种监测方法均可,若要快速且长期监测数据,则采用在线监测方法更好。与滤膜采集 - 实验室法相比,在线监测方法采用的 X 射线荧光分析属于无损分析技术,除了无须样品预处理之外,还有分析时间短且效率高,分析结果可靠的优点,不过易受光谱干扰的影响,建议可以优化元素分析的测定条件。比对结果表明,两种监测方法在分析元素时易受到方法本身及滤膜采集误差、实验室检测方法预处理过程中产生的损失、X 射线荧光的光谱干扰等因素的影响,导致最终两种监测方法的测定结果存在不同程度的差异。通过以上分析,工作中还可以利用在线监测方法深入分析其他元素,更好地发挥自动在线监测仪器的优势。

[参考文献]

- [1] 陆喜红,吴丽娟,任兰,等.南京市 PM_{2.5} 中重金属污染特征分析及健康风险评价[J].四川环境,2016,35(6):115-119.
- [2] 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.
- [3] 曹立刚,洪姆华.原子吸收分光光度法测定空气和废气中的重金属[J].轻工科技,2013(1):95-97.
- [4] 姚科伟,章佳文,薄桂强,等.原子荧光光谱法测定环境空气中的锡及其化合物[J].浙江化工,2014,45(8):46-48.
- [5] 谢华林. ICP-AES 法测定大气颗粒物中的金属元素[J].环境化学,2002,21(1):103-104.
- [6] 王晓浩,赵倩彪,崔虎雄,等.基于在线监测的上海郊区冬季 PM_{2.5} 来源解析[J].南京大学学报(自然科学版),2015,51(3):517-523.
- [7] 黄翠,翟崇治,李礼,等.重庆主城区 PM_{2.5} 中金属元素组分特征分析[J].重庆工商大学学报(自然科学版),2014,31(11):93-97.
- [8] 杨震,王海波,王小蓉,等.青海省某工业园区大气 PM_{2.5} 重金属的污染特征及来源解析[J].广州化工,2018,46(3):125-128.
- [9] 张霖琳,薛荔栋,滕恩江,等.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):534-538.
- [10] 雷建容,云龙,苏翠平,等.深圳城市大气 PM_{2.5} 中金属元素的在线测量与来源特征[J].环境科学学报,2019,39(1):80-85.