

利用自动采样滤膜监测 PM_{2.5} 中铅和镉的可行性

张先宝, 耿勇超, 黄晶
(镇江市环境监测中心站, 江苏 镇江 212001)

摘 要:根据 PM_{2.5} 中重金属监测国标分析方法, 从 PM_{2.5} 采样方法、采样保存条件、滤膜材质性能等方面说明利用空气自动采样滤膜监测 PM_{2.5} 中铅和镉是可行的; 对手工采样(石英滤膜)和 Beta 射线法自动采样(自动采样滤膜)2 种方法, 分析 PM_{2.5} 实际样品中铅和镉的结果进行比较, 结果显示: 自动采样滤膜的空白检出和检出限均满足铅和镉的监测需求, 铅和镉的回收率分别为 95.2% ~ 107% 和 91.8% ~ 105%, 与手工采样方法相比测得铅和镉的相对误差分别为 3.6% ~ 8.4% 和 1.3% ~ 10.8%, 从实践角度进一步证明了利用自动采样滤膜对 PM_{2.5} 中铅和镉进行监测是可行的。

关键词:自动采样滤膜; 可入肺颗粒物; 铅; 镉

中图分类号: X831 文献标志码: B 文章编号: 1674 - 6732 (2016) 03 - 0028 - 03

Feasibility Analysis on Using Automatic Sampling Filter Membrane for Monitoring Pb and Cd in PM_{2.5}

ZHANG Xian-bao, GENG Yong-chao, HUANG Jing
(Zhenjiang Environmental Monitoring Center, Zhenjiang, Jiangsu 212001, China)

Abstract: According to the national standard of analysis method for heavy metals in PM_{2.5}, several factors, such as sampling method, sample preservation condition and filter material property, were used to demonstrate the feasibility of using air automatic sampling filter membrane for monitoring Pb and Cd in PM_{2.5}. Two sampling methods, which were manual sampling (quartz filter) and automatic Beta-ray sampling (automatic sampling filter), were compared for the determination of Pb and Cd in PM_{2.5}. The results showed that the blank sample and the detection limit of automatic sampling filter both satisfied the monitoring need of Pb and Cd. The recoveries for Pb and Cd were 95.2% ~ 107% and 91.8% ~ 105%, respectively. For the manual sampling method, the relative errors for Pb and Cd were 3.6% ~ 8.4% and 1.3% ~ 10.8%, respectively. The results further demonstrated from the practical perspective, that it was feasible to use air automatic sampling filter membrane for monitoring Pb and Cd in PM_{2.5}.

Key words: Automatic sampling filter membrane; PM_{2.5}; Pb; Cd

重金属离子作为大气颗粒物污染的重要组成部分之一, 对人体健康的危害已受到人们的普遍关注^[1-4]。据报道, 约 75% ~ 90% 的重金属分布在 PM₁₀ 中, 且颗粒越小, 重金属含量越高^[5]。大气细颗粒物 PM_{2.5} 作为 PM₁₀ 的重要组成部分、重金属的重要载体, 是威胁人体健康的主要大气颗粒物^[6-7]。

目前, 分析 PM_{2.5} 中重金属大都采用专门的手工采样器, 将 PM_{2.5} 采集到滤膜(以石英滤膜为主)上, 然后再测定滤膜上的金属元素^[8-13]。江苏省环境空气自动站 PM_{2.5} 监测使用 Beta 射线法自动监测, 该法使用纸带式滤膜(自动采样滤膜)采样。如能利用自动采样滤膜进行 PM_{2.5} 中重金属的测量, 将对 PM_{2.5} 中重金属本底调查、事故回顾性分

析、预警和监控等具有重要意义。刘齐等^[13]就曾利用 PM₁₀ 自动采样滤膜监测分析重金属, 但未论证方法的可行性。现对 PM_{2.5} 手工与自动采样滤膜性质、测量条件和使用方法等进行比较, 探讨使用自动采样滤膜进行 PM_{2.5} 中铅和镉监测的可行性, 为 PM_{2.5} 中重金属的分析提供借鉴与参考。

1 PM_{2.5} 自动采样方法收集重金属的可行性

对《环境空气质量监测规范(试行)》(HJ/T 194—2005)和《环境空气颗粒物(PM₁₀和 PM_{2.5})连

收稿日期: 2016 - 01 - 14; 修订日期: 2016 - 01 - 29
基金项目: 江苏省监测科研基金资助项目(1321)
作者简介: 张先宝(1973—), 男, 高级工程师, 硕士, 主要从事环境监测与环境安全工作。

续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ 653—2013) 2 种国标采样方法进行对比表明,手工与自动采样对大气颗粒物分离的方法基本一致,均是通过相同的物理手段,剔除空气中大颗粒物(空气动力学直径 >2.5 μm),利用滤膜收集空气中的 PM_{2.5}。尽管二者对滤膜处理、测量和保存的方式不一样,自动采样空气中 PM_{2.5} 均阻留到自动采样滤膜上,可直接输出 PM_{2.5} 质量结果,但由于重金属及其离子性质相对稳定,只要做好与抽气体积对应的记录工作,PM_{2.5} 中重金属能够收集和保存。因而,从 PM_{2.5} 样品采集的角度,自动监测方法采样是可行的。

《HJ/T 194—2005》规定:环境空气样品采集体积原则上不少于 10 m³ (标准状态)。Beta 射线法 PM_{2.5} 自动采样流速为 16.7 L/min,只要采样时间 >10 h,就能保证采样体积 >10 m³。由此可见,自动采样方法的采样体积能满足要求。

2 PM_{2.5} 自动采样滤膜处理方式及保存对重金属监测的可行性

常用手工、自动采样滤膜处理方法对比见表 1。

表 1 常用手工、自动采样滤膜处理方法对比

采样过程	手工采样	自动采样 Beta 射线法
分离 PM _{2.5}	PM _{2.5} 切割器	PM _{2.5} 切割器
捕集 PM _{2.5}	滤膜捕集	滤膜捕集
滤膜处理	恒温[(20±2.5)℃]、恒湿[相对湿度(50±5)%]环境中 48 h 两次	动态加热(50℃以下),相对湿度被调整到 35% 以下
PM _{2.5} 测量	采样前后两次称重	Beta 射线检测器检测
样品保存	滤膜样品采集后将有尘面两次向内对折,放入样品盒或纸袋中保存。	将纸带中有黑点的一段自动采样滤膜减下对折,放入样品盒或纸袋中保存。
数据处理	重金属占 PM _{2.5} 质量百分比	重金属占 PM _{2.5} 质量百分比

PM_{2.5} 手工采样滤膜采样前,要在恒温[(20±2.5)℃]、恒湿[相对湿度(50±5)%]环境中放置 48 h,称重记录,并装滤膜袋(盒)中保存;采样后,需将有尘面两次向内对折,放入样品盒或纸袋中保存,再在恒温[(20±2.5)℃]、恒湿[相对湿度(50±5)%]环境中放 48 h,称重记录;利用两次重量差与采样体积比,计算 PM_{2.5} 的浓度,收集了 PM_{2.5} 的滤膜可进行重金属分析,无特别保存要求。

PM_{2.5} 自动采样滤膜在采样前不需要前处理直

接使用。Beta 射线法采用动态加热(50℃以下),相对湿度被调整到 35% 以下进行采样分析;Beta 射线法中滤膜的保存为:将纸带中有黑点的一段自动采样滤膜减下对折,放入样品盒或纸袋中。自动采样因需加热,滤膜捕集 PM_{2.5} 时有部分挥发性有机物损失,但计算 PM_{2.5} 浓度时有补偿措施,PM_{2.5} 浓度结果准确。滤膜捕集 PM_{2.5} 加热时不影响重金属收集,因此以自动采样滤膜处理方式及保存对重金属进行分析是可行的。

3 自动采样滤膜材料对重金属测量的可行性

《环境空气质量监测规范(试行)》(HJ/T 194—2005)和《空气和废气颗粒物中铅等重金属元素的 ICP-MS 分析法》(HJ 657—2013)中规定:重量法 PM_{2.5} 手工采样,一般使用超细玻璃纤维滤膜、石英滤膜和有机纤维膜等类型滤膜,手工重金属监测时选用石英滤膜或聚四氟乙烯滤膜。

聚四氟乙烯(PTFE)滤膜密度小,空气动力学流速大,无颗粒脱落,重量稳定性好;相比其他滤膜萃取物水平和化学荧光本底都低,化学稳定性好,耐腐蚀性强,消解过程中不发生变化;热稳定性好,不易卷曲,方便固定和自动化操作;为疏水性和极低非特异性吸附滤膜;0.3 μm 标准粒子截留率 >99.7%,适合于 PM_{2.5} 样品的采集和重金属分析。

石英滤膜由高纯石英微纤维制成,较聚 PTFE 滤膜成本低,金属背底极低;尺寸选择范围大,适用不同流量的采样器;耐受酸性气体和高温环境(500℃高温);无硫酸盐和硝酸盐生成;吸附细颗粒的能力极强,空气动力学流速高,颗粒负载量大,对 0.3 μm 标准粒子截留率 >99.95%,高于 PTFE 滤膜。石英滤膜是小、中和大流量手工法采样的理想滤膜,手工监测 PM_{2.5} 中重金属的首选滤膜。

玻璃纤维滤膜采用 100% 纯硼硅酸玻璃纤维制成,对大气细颗粒物的吸附性强,疏水性好,具有低非特异性吸附,重量稳定佳,避免孔道堵塞,化学稳定性极佳,耐受 180℃ 高温,滤膜韧性好,不易断裂,0.3~0.5 μm 标准粒子截留度 >99.995%。手工采样用滤膜较大,使用玻璃纤维材质时本底值较高,一般不作 PM_{2.5} 中重金属采样分析。

但 Beta 射线法用纸带式玻璃纤维滤膜空气自动采样时,纸带每小时走一次,纸带上形成采样印迹,直径约 1 cm,使用滤膜面积较小,非特殊要求的情况下,材料性能能够进行重金属调查与分析。

4 实际测量结果比对

4.1 自动及手动采样玻璃纤维滤膜空白试验

空气自动采样时,纸带每小时走一次,纸带上形成采样印迹,直径约 1 cm,每天采样 22 h,根据

22 片采样印记对应的滤膜大小剪下 7 段空白自动采样滤膜,同时,选用 7 张手动采样时所需的空白玻璃纤维滤膜(中流量),参考《HJ 657—2013》消解后,ICP-MS 法测定其中的铅和镉,结果见表 2。

表 2 自动和手动采样玻璃纤维滤膜空白测定结果

采样滤膜		测定平均值 /(μg·L ⁻¹)	标准偏差 /(μg·L ⁻¹)	相对标准 偏差/%	检出限/(ng·m ⁻³)		空白等效检出 ρ/(ng·m ⁻³)
					本文方法 ^①	《HJ 657—2013》法	
自动	铅	12.24	0.147	1.2	0.2	0.6	4.1
	镉	0.163	0.005	3.1	0.005	0.03	0.05
手动	铅	441	3.99	0.9	4.2	0.6	147
	镉	30.2	0.427	1.4	0.45	0.03	10.1

①方法检出限计算公式为:MDL=3.143δ/V,δ 为标准偏差,V 为采样空气体积,手工和自动采样体积分别为 132 和 22 m³。

由表 2 可见,同样使用玻璃纤维滤膜采样,自动采样监测铅、镉检出限满足国标检出限要求,空白等效检出浓度也远小于实际样品的检出浓度(PM_{2.5}中铅约为 33.7~93.9 ng/m³,镉约为 1.58~4.89 ng/m³,具体见 4.3 部分);手工采样监测得到检出限大于国标检出限,同时空白等效检出浓度铅约为实际样品的 3 倍,镉约为实际样品的 4 倍,不能满足检测方法的要求。结果表明,Beta 射线法自动采样用的玻璃纤维滤膜在空白检出和检出限方面可以满足铅和镉的监测需求。

4.2 自动采样滤膜铅和镉测量加标回收率

对自动采用滤膜参照《HJ 657—2013》法进行消解,ICP-MS 检测,分别在 7 个空白滤膜样品中加入 1 μg 铅和 0.1 μg 镉,进行回收试验,结果见表 3。由表 3 可见,铅和镉的回收率分别为 95.2%~107% 和 91.8%~105%,满足分析要求。

表 3 自动采样滤膜加标回收率

元素		加标前测定值/μg	加标量/μg	加标后测定值/μg	回收率/%
铅	1	0.618	1.0	1.567	94.9
	2	0.615	1.0	1.645	103
	3	0.616	1.0	1.568	95.2
	4	0.606	1.0	1.678	107
	5	0.619	1.0	1.579	96.0
	6	0.599	1.0	1.645	104
	7	0.614	1.0	1.684	107
镉	1	0.008 0	0.1	0.105	97.1
	2	0.008 2	0.1	0.104	95.8
	3	0.008 2	0.1	0.110	102
	4	0.008 3	0.1	0.100	91.8
	5	0.008 7	0.1	0.107	98.4
	6	0.008 0	0.1	0.113	105
	7	0.008 0	0.1	0.102	94.1

4.3 手工与自动采样铅和镉测量结果

2015 年 1 月 18 日—1 月 22 日,在镇江市某空气国控站点进行比对监测,采用 TH-150C 大气采样器手工采样(石英滤膜)和 Beta 射线法自动采样(自动采样滤膜)同时采样 22 h,采样体积分别为 132 和 22 m³,共采集 5 组样品,将滤膜样品以相同方法进行消解后测定铅和镉,结果见表 4。

由表 4 可见,2 种采样方法测得铅和镉的相对误差分别为 3.6%~8.4% 和 1.3%~10.8%,即 2 种采样方法所得结果基本一致;PM_{2.5}实际样品中铅的质量浓度为 33.7~93.9 ng/m³,镉的质量浓度为 1.60~4.36 ng/m³。由前文可知,自动采样滤膜中铅和镉的空白浓度分别为 4.1 和 0.05 ng/m³,自动采样滤膜上富集的 PM_{2.5}实际样品中铅和镉的浓度分别约为空白浓度 10 倍和 100 倍,因而能与自动采样滤膜的空白浓度进行有效区分。

表 4 手动与自动测量结果

样品组	铅测定值/(ng·m ⁻³)		相对误差/%	镉测定值/(ng·m ⁻³)		相对误差/%
	手工	自动		手工	自动	
1	45.2	50.1	5.1	1.82	2.02	5.2
2	86.2	93.9	4.3	4.89	4.26	6.9
3	55.2	61.5	5.4	3.51	4.36	10.8
4	36.2	33.7	3.6	1.94	1.60	9.6
5	51.5	61.0	8.4	1.58	1.62	1.3

5 结论

检测 PM_{2.5}中铅和镉用自动采样设备进行样品收集是可行的,用自动采样滤膜收集颗粒物中铅和镉,空白值、检出限、回收率等结果均满足检测分析

(下转第 52 页)

子质量 (≤ 178) 的 PAHs 在夏、春季所占比例高于冬季,较大分子质量 (≥ 252) 的 PAHs 所占比例在冬季最高;

(4) PAHs 类化合物的功能区分布规律:工业区最高,交通密集区次之,医疗、文化、行政混合区较低;

(5) 郑州市 PAHs 主要来自煤和液体燃料(汽油柴油)的燃烧。

[参考文献]

[1] 孟凡生,陈晶,王业耀. 环境中多环芳烃前处理和分析方法[J]. 环境监控与预警,2011,3(1):12-16.

[2] 谭吉华,毕新慧,段青春,等. 广州市大气可吸入颗粒物(PM_{10})中多环芳烃的季节变化[J]. 环境科学学报,2005,25(7):855-862.

[3] OMAR N Y M J, BIN A bas M R, KETULY K A, et al. Concentrations of PAHs in atmospheric particles (PM_{10}) and roadside soil particles collected in Kuala Lumpur, Malaysia [J]. Atmospheric Environment, 2002, 36: 247-254.

[4] 吴水平,兰天,左谦,等. 天津地区一些降尘中多环芳烃的含量与分布[J]. 环境科学学报,2004,24(6):1066-1073.

[5] 张树才,王开颜,沈亚婷,等. 北京东南郊大气降尘中的多环芳烃[J]. 农业环境科学学报,2007,26(4):1568-1574.

[6] 倪刘建,张甘霖,阮心玲,等. 南京市不同功能区大气降尘的

沉降通量及污染特征[J]. 中国环境科学,2007,27(1):2-6.

[7] 黄云碧,周家斌,王铁冠. 北京地区大气颗粒物中不同功能区多环芳烃的分布特征[J]. 燃料化学学报,2007,35(2):222-227.

[8] 王平,徐建,郭炜峰,等. 黄河兰州段水环境中多环芳烃污染初步研究[J]. 中国环境监测,2007,23(3):49-51.

[9] GARDNER B, HEWITT C N, JONES K C. PAHs in Air Adjacent to Two Inland Water Bodies [J]. Environ. Sci. Technol, 1995, 29: 2405-2413.

[10] COLEMAN P J, LEE R G M, ALCOCK R E, et al. Observations on PAH, PCB, and PCDD/F trends in U. K., urban air 1991-1995[J]. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 2120-2124.

[11] TAO S, LIU Y N, LANG C, et al. Adirectional passive air sampler for monitoring polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air mass [J]. Environ Pollut, 2008, 156(2): 435-4411

[12] 钟晋贤,李洪海,张凤珠. 北京地区飘尘中多环芳烃日变化研究[J]. 环境化学,1985,4(5):70-77.

[13] 朱利中,沈学优,刘勇建. 城市居民区空气中多环芳烃污染特征和来源分析[J]. 环境科学,2001,22(1):86-89.

[14] 汤国才. 气溶胶中多环芳烃的污染源识别方法[J]. 环境科学研究,1993,6(3):37-41.

[15] 缪建军,杜敏敏,吴鹏. 搬迁化工厂区土壤中多环芳烃污染及来源分析[J]. 环境监控与预警,2013,5(2):42-44.

栏目编辑 李文峻

(上接第 30 页)

要求,且与自动采样方法进行 $PM_{2.5}$ 检测所得结果基本一致,说明利用自动采样滤膜进行 $PM_{2.5}$ 中铅和镉的分析是可行的。

[参考文献]

[1] PATEL M M, LORI H, ROBIN G, et al. Ambient metals, elemental carbon, and wheeze and Cough in New York city children through 24 months of age[J]. American Journal of Respiratory & Critical Care Medicine, 2009, 180(11): 1107-1113.

[2] 陈建安,郭萍,张景平,等. 山区公路边铅污染对居民健康影响的研究[J]. 环境与健康杂志,2009,26(11):985-987.

[3] EDISIO P, BAPTISTA - NETO J A, SIMITH B J, et al. The contribution of heavy metal pollution derived from highway runoff to Guanabara Bay sediments—Rio de Janeiro/Brazil[J]. Anais Da Academia Brasileira De Ciências, 2007, 79(4):739-750.

[4] 刘爱明,杨柳. 大气重金属离子的来源分析和毒性效应[J]. 环境与健康杂志,2011,28(9):839-842.

[5] MOHANRAJ R, AZEEZ P A, PRISCILLA T. Heavy Metals in Airborne Particulate Matter of Urban Coimbatore[J]. Archives of Environmental Contamination & Toxicology, 2004, 47(2): 162

-167.

[6] 邵龙义,时宗波,黄勤. 都市大气环境中可吸入颗粒物的研究[J]. 环境保护,2000(1):24-26,29.

[7] 郭晓爽,杨婧,付强,等. 微波消解体系与聚四氟乙烯滤膜对 $PM_{2.5}$ 中重金属测定的影响[J]. 中国环境监测,2014,30(4):129-133.

[8] 杨菊,倪师军,彭景. 成都市大气总悬浮颗粒物(TSP)和 PM_{10} 中重金属含量及分布特征[J]. 环境化学,2010,29(1):143-144.

[9] 袁春欢,王琨,师传兴,等. 哈尔滨空气中 PM_{10} 的元素组成特征分析[J]. 环境保护科学,2009,35(1):1-3.

[10] 杜刚. 辽宁省大气可吸入颗粒物中重金属及多环芳烃污染特征研究[J]. 环境保护科学,2007,33(2):1-3.

[11] 祁国伟,曹军骥,卓里欣,等. 杭州市空气中 PM_{10} 的化学组成特征[J]. 环境化学,2005,24(5):603-608.

[12] 余锡刚,张胜军,吴建,等. 浙东沿海城市大气颗粒物污染特征及来源解析研究[J]. 环境污染与防治,2010,32(6):65-68.

[13] 刘齐,熊莎莎,刘文军. 柳州市空气可吸入颗粒物中重金属污染特征分析[J]. 环境科学导刊,2012,31(1):76-79.