

# 应用等离子体发射光谱和等离子体质谱方法进行大气气溶胶的化学分析表征\*

刘威德 贾 红 封跃鹏 张冀强

(中国环境监测总站 北京 100012)

马倩如

(清华大学环境工程系 北京 100084)

**[摘要]**本文报道等离子体发射光谱(ICP-AES)和等离子体质谱(ICP-MS)同时用于大气气溶胶样品的分析。在化学分析数据的基础上,利用因子分析方法(FA)和化学质量平衡方法(CMB),识别大气气溶胶各种可能的排放源并计算其贡献大小,同时也讨论了联合应用 ICP-AES 和 ICP-MS 进行大气气溶胶的化学分析表征的合理性和优越性。

**关键词:**大气气溶胶 化学表征 等离子体发射光谱 等离子体质谱

大气气溶胶的化学分析和表征可以提供关于其污染来源的宝贵信息。具有多元素分析能力的技术已经用于这一目的。X 射线荧光分析、质子荧光分析和中子活化分析是直接分析固体的方法;等离子体发射光谱、原子吸收光谱作为溶液分析的技术也得到这方面的应用。大气气溶胶样品的重量常常只是几毫克,甚至不足 1 毫克,这使得能够检出的元素的数目受到限制,而可以定量测定的元素就更少了。在本研究中,联合应用 ICP-AES 和 ICP-MS 技术对大气气溶胶进行化学分析和表征,希望能检测和定量测定较多的元素,用于受体模型方法计算大气气溶胶污染来源分担率<sup>[1,2]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 样品采集

采样时间为 1992 年 2 月 21 日至 3 月 4 日,每日连续采集 24 小时样品,采样点为华东某地 1 座 4 层楼顶,距离地面的高度约为 12 米。用自制撞击式入口实现空气动力学直径 10 微米的入口切割,用孔径为 8 微米的核孔膜实现空气动力学直径为 2.5 微米的粒径切割,粒径范围为 2.5~10 微米和小于 2.5 微米的粗、细颗粒物分别采集在孔径为 8 微米和 0.4 微米的核孔膜上。滤膜直径为 47 毫米,每片滤膜均用单独的滤膜盒编号保存。在

1995 年 2 月 21 日收

\* 第 5 届北京国际分析测试学术报告会推荐论文

采样前后均经过恒温恒湿处理后,用 CAHN C-30 精密天平称重,最大称重量选定为 200 毫克,感量为 0.001 毫克,差减法算得大气颗粒物样品的重量。称重误差约为 0.01 毫克,两台采样器采集的粗、细颗粒物样品共 38 个,其中 32 个用于化学分析,其余样品用于扫描电镜观测和能谱分析。本文着重报道粗颗粒样品的分析结果。

## 1.2 化学分析表征

大气颗粒物滤膜样品以及用于质量控制的空白滤膜和土壤标样,用  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$  混酸加热消解,定容 10 毫升,分成 2 份,分别用于等离子体发射光谱和质谱的分析。

用美国 BAIRD 公司 PS-4 型多道直读等离子体发射光谱仪,进行了 32 个大气颗粒物样品及质控样品的分析。用美国 Perkin-Elmer 公司的 ELAN-500 型等离子体质谱仪,以铯为内标元素,选做了 16 个大气颗粒物和部分质控样品的分析。

## 2 结果和讨论

### 2.1 化学分析的结果

用 ICP-AES 分析得到 12 个元素的结果,它们是 Na、Mg、Al、S、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Zn、Ba 和 Pb。用 ICP-MS 检出 54 个元素,经过质量保证检查,其中 32 个元素用于数据处理和分析,见表 1。Mn、Ti、Al 是 2 种方法都给出分析结果的,2 种方法之间的分析偏差平均为 35%。

表 1 某地大气气溶胶粗颗粒部分(粒径范围 2.5~10 微米)的元素浓度表

分析方法		ICP-AES				ICP-MS				单位:ng/m <sup>3</sup>
元素	算术平均	标准偏差	最大值	最小值	元素	算术平均	标准偏差	最大值	最小值	
S	8531	±3468	13760	2600	As	27.9	±4.9	58.0	13.0	
Pb	186	±43	390	52	Se	9.6	±1.2	15.0	6.0	
Fe	2300	±260	3720	1260	V	8.9	±0.7	11.6	4.8	
Ba	380	±140	1170	38	Cr	41.7	±6.1	72.0	18.8	
Mn	99	±14	150	34	Ni	23.2	±4.6	43.5	9.1	
Al	1886	±462	2410	920	Cu	34.5	±5.2	50.4	4.8	
Na	3310	±1070	10400	670	Co	3.1	±1.1	10.5	0.9	
Ti	130	±42	190	51	Ga	25.2	±5.5	56.5	3.2	
Zn	364	±150	1200	17	Sr	32.2	±4.5	53.4	7.1	
Mg	848	±263	1130	480	Rb	12.0	±2.1	22.6	4.3	
Ca	3416	±926	4410	1410	Sn	12.6	±3.2	28.5	2.6	
K	1360	±260	2750	450	Sb	3.7	±0.8	8.5	1.6	

分析方法		ICP-MS				ICP-MS				单位:pg/m <sup>3</sup>
元素	算术平均	标准偏差	最大值	最小值	元素	算术平均	标准偏差	最大值	最小值	
Ag	720	±270	2478	99	Pr	660	±70	890	220	
W	808	±150	1520	369	Nd	1970	±200	2480	680	
Ge	1932	±330	3120	291	Gd	560	±60	740	190	
Cd	3297	±950	9047	654	Dy	290	±30	370	90	
Y	1810	±210	2540	540	Ho	80	±10	120	30	
Nb	350	±40	500	130	Er	150	±20	220	50	
In	161	±30	279	29	Tl	1590	±240	2392	290	
Cs	1281	±210	2023	361	Bi	2830	±600	5330	990	
La	2800	±300	3600	1000	Th	740	±80	1030	280	
Ce	5660	±550	7440	2280	U	570	±80	840	110	

在化学分析数据的基础上,两种原理完全不同的方法,即因子分析方法(FA)和化学质量平衡方法(CMB),用来识别大气气溶胶各种可能的排放来源<sup>[1]</sup>,并进而计算出各种排放源的贡献大小<sup>[1,3]</sup>。

## 2.2 利用因子分析方法识别大气气溶胶排放源

因子分析的基础是相关性和方差的分析,因子分析是在大量的数据中寻找真正起作用的因子,这些因子的变化引起了或说明了表现的浓度变化和起伏,它们常常就是不同种类的污染源。一个元素对某一个因子的负载的平方表明这个元素浓度的实验测量值的起落、变化的方差的多大部分(分数)是由这个因子来说明的。在某一个因子上负载数值较高的几个元素就说明了这个因子所代表的那一类污染源的定性化学组成的特征,即化学组成上的特征元素。

2.2.1 利用 ICP-AES 分析数据,进行因子分析,因子分析正交旋转负载矩阵见表 2。其中因子 4、5 分别只有一个高负载的元素 Na 和 Pb,由于这两个元素分别是海洋贡献和汽车尾气排放的特征元素,而该地沿海,交通繁忙,所以对于这两个因子的解释是不言自明的,即因子 4 为海洋贡献,因子 5 为汽车尾气贡献。

表 2 某地大气气溶胶粗颗粒部分(粒径范围 2.5~10 微米)因子分析正交旋转负载矩阵

变量	因子 1	因子 2	因子 3	因子 4	因子 5
S	0.628	0.218	0.485	0.120	0.114
Pb	0.310	0.143	0.538	0.296	0.708
Fe	0.570	0.740	0.074	0.210	0.054
Ba	0.057	0.952	-0.136	0.230	-0.014
Mn	0.341	0.808	0.337	0.031	0.223
Al	0.941	0.197	0.154	0.181	0.103
Na	0.265	0.260	0.087	0.910	0.141
Ti	0.916	0.147	0.189	0.177	0.206
Zn	0.202	0.006	0.960	0.058	0.159
Mg	0.584	0.509	0.216	0.227	0.025
Ca	0.836	0.322	0.217	0.182	0.073
K	0.506	0.552	0.389	0.414	0.196
方差贡献(%)	64.8	13.8	8.3	6.1	2.6

在因子 1 中,Al、Ti 是土壤贡献的特征元素,其负载分别为 0.941、0.961;Ca 虽然也是土壤的重要成份,但也同时还有来自其他污染源的贡献,如水泥工业,这可以解释 Ca 的负载为 0.836,不如 Al、Ti 那么高。S 是硫酸盐贡献的特征元素,其负载为 0.628,这是由于表面酸化和二次颗粒物现象,即大气中的 SO<sub>2</sub> 气体通过均相或多相反应氧化成硫酸盐以及在多种颗粒物表面的硫富集现象。在我们对该地大气气溶胶的扫描电镜和 X 射线能谱研究的工作中,对硫酸盐颗粒物进行了专门的讨论<sup>[4]</sup>,认为硫酸盐不是该地土壤扬尘的固有成份,而是以二次颗粒物存在,或单独存在,或附着在多种颗粒物的表面,主要是土壤扬尘和燃煤飞灰的表面。所以 S 和土壤的特征元素 Al、Ti 以及 Ca 同在因子 1 中。S 有较高负载,但又远小于 Al、Ti 的高负载。在这里,我们所说的土壤贡献是土壤扬尘和燃煤飞灰之和,因为二者化学组成很相似而难以区分,故统称为土壤贡献。但可以用 SEM+EDX 技术进行形貌观测和单个颗粒物的分析来区分<sup>[4]</sup>。

在因子 2 中,Fe、Mn 是钢铁工业的特征元素,而 Ba 为钡盐工业排放的特征元素。因

因子2是钢铁工业排放源和钨盐工业排放源的混和。因子分析方法中的因子是从相关性产生的,几种元素来自一个共同的污染源,从而表现出相关性。但是其它过程也会表现出相关性。如果不止一种污染源在采样点的一个共同方向上,这时风向就会表现出相关性。由于采样点设在工业排放源的南边,而该地冬季的主风向为北风,这样就造成了不同工业排放源之间的相关性。

在因子3中,只有Zn为高负载(0.960)。对于因子3的解释有很大的不确定性。因为分析误差和样品污染也会使一个元素(有别于其他元素)表现出独立的浓度变化规律,被因子分析方法识别为一个独立的因子。而对这种情况,如果能有更多的微量和痕量元素被检出,显然有助于我们正确地肯定地解释因子分析的结果。综合进行ICP-AES和ICP-MS的分析数据的因子分析处理是有必要的。

2.2.2 图1至图5为综合分析ICP-AES和ICP-MS数据的情形。我们将每一元素浓度

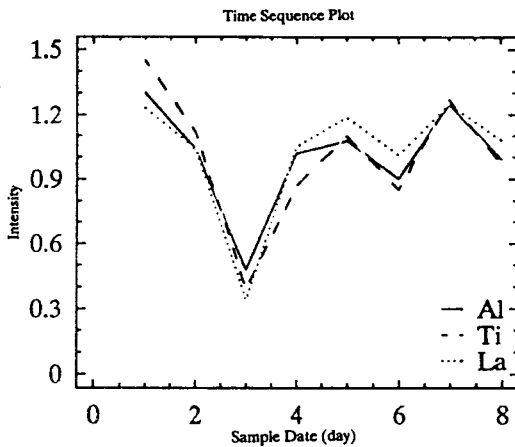


图1 Al、Ti和La的时间序列图

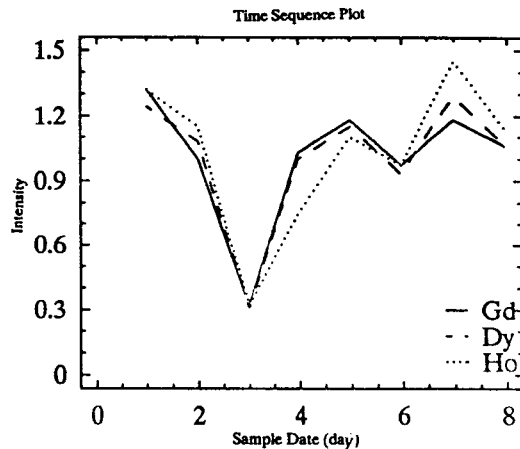


图2 Gd、Dy和Ho的时间序列图

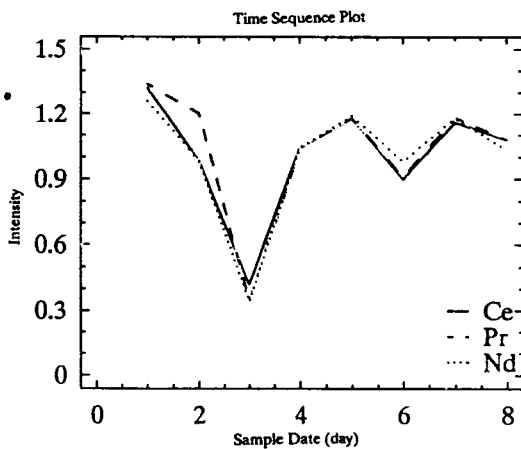


图3 Ce、Pr和Nd的时间序列图

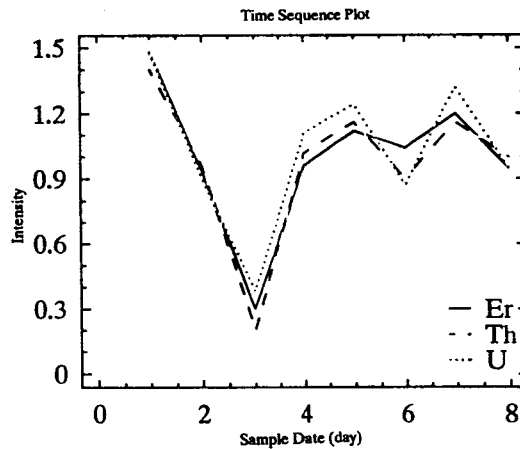


图4 Er、Th和U的时间序列图

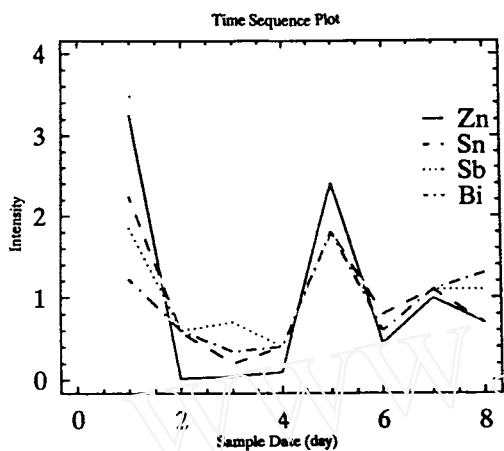


图 5 Zn、Sn、Sb 和 Bi 的时间序列图

的数值除以其平均值,进行归一化处理,按采样先后的时间序列作图,可以看出元素浓度起伏变化的规律,同时这种图示也是观察元素之间的相关性的简明、直观的方法。

由图 1 至图 4 可以看出,Al、Ti 与稀土元素 Ce、Pr、Nd、Gd、Dy、Ho、Er 以及 U、Th 存在极强的相关性,它们共同说明了土壤因子的贡献,并大大增强了其可信度。图 5 说明了 Zn 与 Sn、Sb、Bi 存在极强的相关性,而 Zn、Sn、Sb、Bi 均为有色冶金源的特征元素,因此可以认为因子 3 为有色冶金源的贡献。

图 6 为 ICP-AES 和 ICP-MS 联合数据

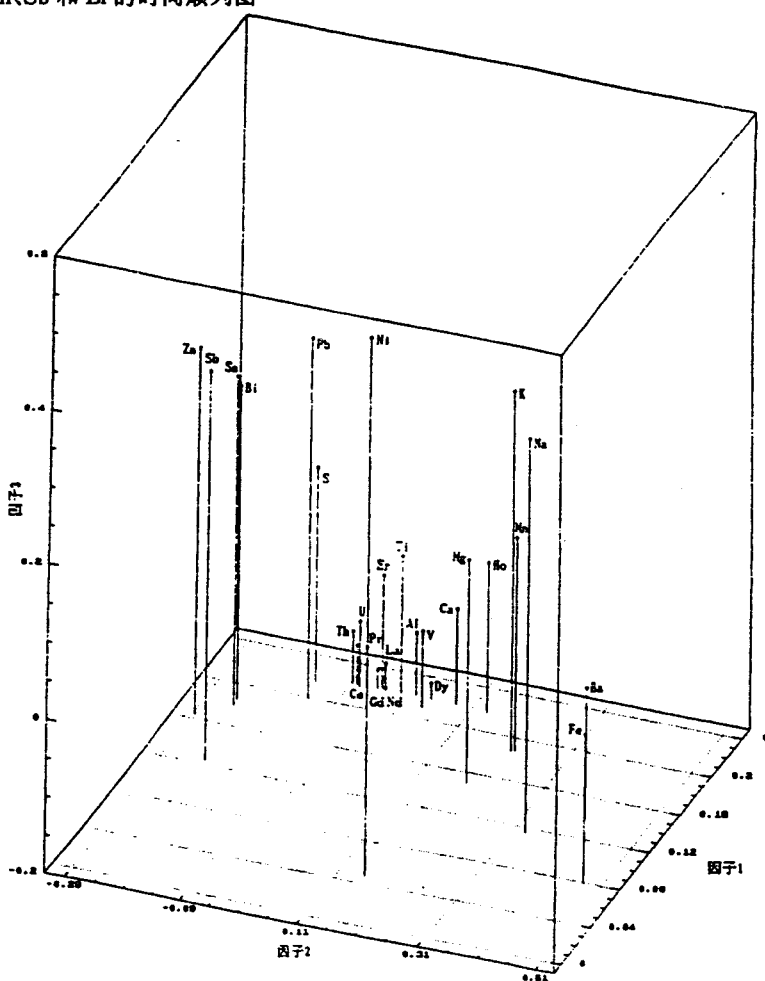


图 6 因子分析的前 3 个因子与元素的图示

组的因子分析的前 3 个因子与元素的图示,由于这前 3 个因子的方差贡献为 86.8%,因

此图 6 可充分地表现出元素之间的相关性。从图中可以看出, Zn、Sb、Sn 和 Bi 可分为一类, 而 Zn、Sb、Sn 和 Bi 都是有色冶金排放的特征元素, 故图 6 从另一侧面提示了有色冶金排放源的存在。从图中还可以看出, Al、Ti、La、Ce、Pr、Er、Gd、Nd、Dy、Th 和 U 明显地聚成一簇, Ti、Al 为土壤贡献的特征元素, 其他元素多为稀土元素, 这证实了土壤源的存在。

利用 ICP-AES 和 ICP-MS 的联合数据, 由因子分析方法识别出了海洋、土壤、汽车尾气、硫酸盐、钡盐工业、水泥工业、有色冶金等排放源, 为进行大气气溶胶污染来源的定量解析提供了导向性的重要信息。

### 2.3 利用化学质量平衡方法解析大气气溶胶排放源

化学质量平衡方法的基本思想是把受体大气污染物样品看成各类污染源排放贡献的线性组合。如果各类污染源排在化学组成上是显著不同的, 那么就有可能从受体样品的化学成份的多元素分析的结果中解析出各类污染源的贡献。

表 3 粗颗粒物排放特征元素数据库

单位: g/g

	海洋	土壤	汽车尾气	燃油	钢铁工业	硫酸盐	钡盐	水泥工业	有色冶金
Na	0.40000	0.01460		0.03500	0.03100			0.00400	
Mg	0.04800	0.00740						0.00480	
Al		0.06150	0.01100	0.00530	0.00640			0.02400	0.00450
S	0.03300		0.00400	0.13300	0.01700	0.330			0.02800
K	0.01400	0.01540	0.00070	0.00280	0.10500			0.00530	0.00600
Ca	0.01400	0.03120	0.01250	0.01580	0.01300			0.46000	0.00200
Ti		0.00324		0.00110	0.00046			0.00144	0.00030
V		0.00017		0.03440	0.00024				
Mn		0.00050		0.00046	0.17300				
Fe		0.04330	0.02100	0.02970	0.02100			0.01090	0.00200
Ni		0.00009	0.00018	0.05360					0.00100
Zn		0.00071	0.00350	0.00400	0.00580				0.53000
As		0.00001							0.01500
Sn		0.00001							0.00700
Sb									0.00500
Ba		0.00215					0.650		
La		0.00004		0.00029					
Ce		0.00007		0.00022					
Nd		0.00004							
Pb		0.00042	0.20000	0.00100	0.00045				0.07000

依据因子分析的结果, 由 ICP-AES 的数据, 用化学质量平衡方法解析了 6 种来源, 按排放贡献由大到小排列, 它们是土壤、硫酸盐、海洋来源、汽车尾气、钢铁工业和钡盐工业。考虑到源排放(表 3)中元素的情况和因子分析 ICP-AES 与 ICP-MS 综合数据组的结果, 我们加上 ICP-MS 测定的 6 个元素 V、Ni、As、La、Ce、Nd 的结果, 又解析出 3 个排放源, 它们是水泥工业、燃油和有色冶金。表 4 为根据样品 7 的 ICP-AES 数据与 ICP-MS 数据解析排放源的对照表。从表 4 中可以看出, 加上 ICP-MS 数据后的解析结果, 不仅排放源的数目增加, 而且拟合质量百分比也从 77.8% 增加到 78.6%; 同时表明解析优劣程度的  $R^2$  检验和  $X^2$  检验都有显著改进。从表 4 中还可以看出, 除了汽车尾气, 2 种数据组结果是

非常一致的。汽车尾气排放源中的特征元素 Pb, 在 ICP-AES 数据的解析中, 全部被认为是汽车尾气贡献, 而在 ICP-AES 和 ICP-MS 的解析中, 部分的 Pb 被认为是有色冶金排放源的贡献, 这样计算的结果更趋向合理。表 5 为所有样品的排放源的平均结果。

表 4 用化学质量平衡方法计算粗颗粒样品 7 的排放源的贡献

数据组 污染源类型	ICP-AES 数据		ICP-AES 和 ICP-MS 数据	
	浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差	浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差
海洋	24.6	$\pm 3.1$	23.5	$\pm 3.0$
土壤	57.0	$\pm 3.9$	53.2	$\pm 3.5$
汽车尾气	1.27	$\pm 0.24$	0.79	$\pm 0.19$
钢铁工业	0.73	$\pm 0.10$	0.72	$\pm 0.10$
硫酸盐	31.5	$\pm 3.8$	31.4	$\pm 3.8$
钡盐	1.61	$\pm 0.24$	1.62	$\pm 0.24$
水泥工业			4.95	$\pm 1.25$
有色冶金			1.25	$\pm 0.12$
燃油			0.40	$\pm 0.09$
拟合质量百分比	77.8%		78.6%	
R <sup>2</sup> 检验	0.82		0.85	
X <sup>2</sup> 检验	20.43		14.58	

### 3 结论

应用化学质量平衡方法和因子分析法处理了大气气溶胶的 ICP-AES 和 ICP-MS 的数据, 识别并定量解析出了某地大气气溶胶的 9 个主要的排放源类型。按排放量大小为序, 它们是土壤扬尘和燃煤飞灰、硫酸盐、海洋贡献、水泥工业排放、汽车尾气、钢铁工业排放、有色冶金、钡盐工业排放和燃油飞灰。

表 6 为 3 种分析方法的源排放识别结果的比较, 它们分别是扫描电镜-X 射线能谱分析 (SEM-EDX)、等离子体发射光谱 (ICP-AES)、等离子体发射光谱联合等离子体质谱 (ICP-AES 和 ICP-MS)。在表中, SEM-EDX 有 2 种污染源未能检出, ICP-AES 有 3 种污染源未能检出和 1 种污染源不能直接检出, ICP-AES 和 ICP-MS 只是有 1 种污染源不能直接检出。这样, 得到以下结论: (1) 没有 1 种方法能够识别出所有的排放源; (2) 不同方法的结果可以相互补充; (3) 多种分析方法的联合应用

表 5 用化学质量平衡方法计算大气气溶胶粗颗粒部分 (粒径范围 2.5~10 微米) 的源排放的平均值

污染源类型	浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	标准偏差
海洋	7.31	7.12
土壤	41.64	12.03
汽车尾气	0.54	0.32
钢铁工业	0.46	0.21
硫酸盐	24.93	10.14
钡盐	0.45	0.60
水泥工业	4.19	1.13
有色冶金	0.84	0.85
燃油	0.21	0.11

表 6 三种分析方法结果的比较

类别	扫描电镜 (SEM)	ICP-AES	ICP-AES 和 ICP-MS
土壤源	检出	检出	检出
硫酸盐	检出	检出	检出
海洋源	检出	检出	检出
汽车尾气	未检出	检出	检出
钢铁工业	检出	检出	检出
钡盐工业	检出	检出	检出
水泥工业	检出	未检出	检出
有色冶金	未检出	未检出	检出
燃油源	检出	未检出	检出
有机成份	检出	间接检出	间接检出

是可行的。

联合使用 ICP-AES 和 ICP-MS 进行大气气溶胶的化学分析表征是合理的,有优越性的。ICP-AES 为样品中含量较高、浓度不低于  $0.1\mu\text{g}/\text{m}^3$  的元素提供了数据,这些元素对应于样品重量的大部分。而 ICP-MS 使得许多痕量元素的测定成为可能,有助于增强因子分析方法结果的可靠性和可信度,有助于提高化学质量平衡方法进行气溶胶排放源解析的分辨率。

### 参 考 文 献

- 1 Gordon G E. *Environ Sci Technol*, 1988, 22, 1132-1142
- 2 Hopke P K. *Receptor Modeling in Environmental Chemistry*, Wiley & Son, New York, 1985
- 3 Dzuby T G *et al.* *Environ Sci Technol*, 1988, 22, 46-52
- 4 刘威德,贾红,齐建兵,张冀强,马倩如. *环境科学研究*, 1994, 7(3): 10-17

## The Chemical Analysis of Atmospheric Aerosol by ICP-AES and ICP-MS

Liu Xiande, Jia Hong, Feng Yuepeng, Zhang Jiqiang

(China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China)

Ma Qianru

(Environmental Engineering Department, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Received 1995-02-21

### Abstract

Coarse fraction of atmospheric aerosol samples have been analysed by both ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer) and ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometer) in the study. On the basis of the chemical analysis data, all emission sources were identified by the methods of FA (Factor Analysis) and CMB (Chemical Mass Balance). The quantities of the sources contribution were also calculated by FA and CMB. Meantime, the superiority of the chemical analysis of aerosol by ICP-AES and ICP-MS were discussed.

**Key Words:** atmospheric aerosol, chemical characterization, ICP-AES, ICP-MS