

ICP-MS 在 PM_{2.5} 元素分析中的应用进展

袁小雪, 周定友, 李杰*, 徐先顺, 雍莉, 胡彬, 刘滔*

四川省疾病预防控制中心理化检验所, 四川省中毒理化检测医学重点实验室, 四川成都 610041

摘要 大气细颗粒物(PM_{2.5})粒径小,比表面积大,容易吸附金属、有机物、病毒、细菌等污染物而成为有毒有害物质的载体和反应体,严重影响空气质量,现已成为当前大气环境的首要污染物,而其中金属及类金属由于具有非降解性和滞后性,严重污染自然环境,当PM_{2.5}被吸入人体内,有毒有害金属及类金属元素由呼吸道沉积在肺泡,而后转移至血液及其他器官中,可对人体正常生理机能产生影响,造成生长发育缓慢,甚至导致癌症等病变,进而严重威胁人体健康。近年来,我国许多城市也相应开展了PM_{2.5}中金属元素污染特征、分布水平及源解析的研究。选择有效采集PM_{2.5}中的金属及类金属元素的方法,消解效率较高的前处理方法以及操作简便、快速、准确、灵敏和抗干扰能力强的检测方法已成为当前PM_{2.5}中元素分析的研究重点和热点领域。而电感耦合等离子质谱(ICP-MS)法测定PM_{2.5}中金属及类金属元素,不仅能满足多元素同时测定,而且动态线性范围宽,检出限低,灵敏度高,国内外学者们已进行了大量的研究工作,形成了比较完善的研究体系。该分析方法可为PM_{2.5}中各金属及类金属组成及来源、时空分布、形态及相应同位素分析、生理毒性和转化机制等方面的研究工作提供强有力的数据支持。主要对ICP-MS测定PM_{2.5}中金属及类金属元素的分析方法进行了综述,着重对其采样滤膜选择、前处理方法及其消解液的选择进行了详述,重点阐述了ICP-MS联用技术在PM_{2.5}金属和类金属元素形态及同位素分析中的应用研究,总结了各种采样滤膜、前处理方法和消解液及检测联用技术各自的优缺点和选择依据,并对该领域未来存在的挑战和研究方向提出了展望,为进一步发展更简便、快速、高灵敏且选择性好的PM_{2.5}元素分析中ICP-MS检测技术提供参考。

关键词 电感耦合等离子质谱; 大气颗粒物 PM_{2.5}; 元素分析; 样品采集; 前处理技术; 形态分析
中图分类号: O657.3 **文献标识码**: R **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)08-2373-09

引言

近年来,雾霾天气在我国很多地方频繁出现,雾霾主要由颗粒物、硫化物及氮氧化物组成,颗粒物成分复杂,性质多样,是多数城市中大气污染的首要污染物,而在颗粒物中,大气细颗粒物(PM_{2.5})占有相当大的比重^[1-3],而金属污染物是PM_{2.5}的重要组成部分^[4],PM_{2.5}为颗粒物中空气动力学当量直径小于2.5 μm的部分,其属肺气体交换区粒子,重金属易富集在PM_{2.5}上随之吸入人体,通过肺泡进入血液,在骨骼和器官中蓄积,不仅引起呼吸系统、免疫系统、心脑血管系统的严重疾病,还会影响儿童智力与身体发育,甚至导致肺癌^[5-13],其中Ni和Cd具有一定的致癌能力,Pb对胎儿有毒性作用等^[14]。因此研究快速、准确测定PM_{2.5}中金属

元素含量的分析方法具有重要的现实意义,目前报道的检测方法主要有原子荧光法(AFS)^[15-16]、原子吸收光谱法,包括火焰法(FAAS)^[17-18]和石墨炉法(GFAAS)^[19]、X射线荧光光谱法(XRF)^[20]、X射线吸收近边结构光谱仪分析法(XANES)^[21-22]、中子活化分析法(INAA)^[23-24]、激光诱导击穿光谱分析法(LIBS)^[25]、微波等离子体/电感耦合等离子体发射法(MIP/ICP-AES)^[26-27]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5, 7, 16, 27-36]八大类。由于PM_{2.5}中金属元素组分复杂,元素含量多处于痕量级别且变化范围大,因此AFS, FAAS, GFAAS, XRF, INAA和ICP-AES不能满足多元素快速、准确、灵敏分析要求。而ICP-MS不仅能多元素同时检测,而且检出限低,灵敏度高,动态线性范围宽^[37],并已广泛应用于生物分子金属同位素标记分析^[38-39]和金属元素、同位素及其形态分析。本文着重对ICP-MS测定PM_{2.5}中金

收稿日期: 2019-07-11, 修订日期: 2019-12-02

基金项目: 国家卫生公益性行业科研专项基金项目(2019019; 2019057)资助

作者简介: 袁小雪, 1987年生, 四川省疾病预防控制中心理化检验所助理研究员

e-mail: yuan2xx@126.com

* 通讯联系人 e-mail: lijie2314@163.com; liutaoschx@126.com

属及类金属元素含量时样品采集的滤膜选择、样品前处理方法及 ICP-MS 与其他技术联用在 $PM_{2.5}$ 元素形态及同位素分析中的研究工作进行总结和评述, 并对其发展方向提出了展望。

1 实验部分

1.1 样品

大气采样器是采集大气污染物或受污染空气的仪器或装置, 一般由收集器、流量计和抽气动力系统三部分组成。其种类很多, 按采集对象可分为气体采样器和颗粒物采样器。 $PM_{2.5}$ 则使用配置 $2.5\ \mu\text{m}$ 粒径切割头的中、大流量颗粒物采样器进行离线采样, 即在收集器中放入一定规格的采样滤膜吸附颗粒物, 并保持采样切割头与地面保持一定的距离采集 $PM_{2.5}$ 样品。采样效率是衡量采样效果好坏的最重要指标, 其除受采样流量和气温、气压、湿度及等影响外, 采样滤膜种类的选择对其更有直接的影响。因为滤膜的性质不仅决定了 $PM_{2.5}$ 样品的吸附和消解程度, 而且空白膜中各元素的浓度会严重影响方法的检出限和样品检测结果的准确度。常用于采集 $PM_{2.5}$ 的有石英滤膜、玻璃纤维膜、聚四氟乙烯膜等^[40]。陈曦等用石英滤膜采集样品, 使用 ICP-MS 检测出北京雾霾天气 $PM_{2.5}$ 中 Sb, Cd 和 Pb 等 38 种元素。刘喆等也用石英滤膜采样, 混酸微波消解, ICP-MS 测定 Al, K 和 Ca 等 15 种金属及类金属元素。此外, 陈曦等还用玻璃纤维滤膜采集样品, 使用 ICP-MS 测定大气 $PM_{2.5}$ 中不同形态铅浓度及同位素比值。He 等^[41] 采样所用的滤膜是聚四氟乙烯, 并指出聚四氟乙烯膜空白低, 元素浓度变量少, 应用 ICP-MS 测定 Al, B 和 Ba 等 18 种水溶性金属阳离子浓度的准确度高。Kulkarni 等^[5] 采用聚四氟乙烯滤膜采集 $PM_{2.5}$ 中的 Na, Mg 和 Al 等 22 种痕量甚至超痕量元素以及 9 种稀土元素, ICP-MS 测定其含量, 并用标准参考物质 SRM 2783 验证该方法的准确性, 结果表明其各方法学指标均满足定量分析要求。Gemeiner 等^[29] 采用聚四氟乙烯滤膜收集 $PM_{2.5}$ 中的 Pb 元素, 采用微波消解-ICP-MS 测定其 4 种同位素含量, 并取得了满意的结果。田佩瑶等^[42] 分别用石英滤膜和聚四氟乙烯滤膜采样, 并采用相同分析方法同时测定空气颗粒物中 Be, V 和 Al 等 24 种金属元素, 对相同面积的 2 种滤膜中各元素空白值含量进行比较, 除 Fe 和 Se 外, 其余 22 个元素聚四氟乙烯滤膜的空白值均明显低于石英滤膜的空白值。而玻璃纤维滤膜虽然具有过滤效率高、阻力适中、吸湿性小的优点, 但玻璃纤维膜常使某些元素如 Pb, As 和 Zn 等本底金属值较高, 从而限制了它在 ICP-MS 上的使用^[43]。杜青等^[44] 在应用 ICP-MS 法测定南京市环境空气 $PM_{2.5}$ 中多种元素时, 为了选择最佳采样滤膜, 按照全部相同步骤分别测定石英、玻璃纤维、聚四氟乙烯 3 种常用采样膜中 As, Al 和 Ba 等 30 种元素。结果表明, 石英膜检出 Al 810 ng, Zn 80 ng, Ba 50 ng 等; 玻璃纤维膜中 Al, As, Ba 和 Fe 质量均高于 $3\ \mu\text{g}$, 且不稳定, 其他元素在 3 种滤膜中均未检出, 聚四氟乙烯膜空白值较低, 仅检出 Zn 65 ng, Fe 25 ng。由上述文献报道的空白滤膜测定值及空白加标滤膜回收率测定结果得知, 三种采

样滤膜中金属本底值含量顺序为: 聚四氟乙烯膜 > 石英滤膜 > 玻璃纤维滤膜。且由空白滤膜精密度实验结果得知, 空白石英滤膜中大部分元素测定结果的相对标准偏差在 10% 以内, 均依次优于聚四氟乙烯膜和玻璃纤维滤膜, 说明石英滤膜的重现性最好。而三种滤膜的采样效率顺序为: 玻璃纤维滤膜 > 石英滤膜 > 聚四氟乙烯膜。因此, 应用滤膜采集 $PM_{2.5}$ 样品时, 综合考虑本底值、采样效率及重现性, 使用聚四氟乙烯膜采样效果最佳, 但综合考虑上述三因素的同时, 也要依据元素分析对象而具体选择不同的采样滤膜, 才能达到最佳的采样效率及最准确的分析结果。

1.2 样品前处理方法

在应用 ICP-MS 对 $PM_{2.5}$ 中金属及类金属元素进行测定时, 消解方法是样品前处理的关键步骤, 将直接影响测定结果的准确性和可靠性, 目前, 消解 $PM_{2.5}$ 样品的方法主要有电热板消解、超声消解、微波消解、石墨消解和高压罐消解。而对于 $PM_{2.5}$ 中元素形态分析而言, 萃取或提取的前处理方法将直接影响 $PM_{2.5}$ 中元素的萃取或提取效率, 进而严重影响分析结果的准确度。

1.2.1 电热板消解

电热板由于成本低, 应用较为广泛。He 等^[41] 将采集的样品, 采用消解液 HNO_3 和 HClO_4 , 置于电热板上加热消解, 应用 ICP-MS 测出了 Al, B, Ba 等 18 种金属, 18 种水溶性金属阳离子的线性范围为 $0\sim 200\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。Zhao 等^[32] 利用 1.6 mL HNO_3 和 0.2 mL HF 在电热板上对 $PM_{2.5}$ 样品进行程序升温消解、赶酸, 经 ICP-MS 测定 Ce, Eu 和 La 等 7 种稀土元素, 该方法的检出限为 $0.002\sim 0.006\ \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 相对标准偏差小于 5%, 加标回收率均 90% 以上, 均能满足测定要求。Li 等^[27] 采集火力发电厂灰尘 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} , 向其中加入 5 mL 王水 ($V:V=1:5$)、1 滴 HF ($V:V=1:1$) 和 10 mL 2% HCl, 利用电热板对其进行消解, 再经 ICP-MS 测定 Li, Be 和 Na 等 31 种金属及类金属元素含量, 测定结果准确、可靠。张晓赞等^[45] 加入 10 mL HNO_3 和 HCl 混合溶液, 采用电热板湿法消解 $PM_{2.5}$ 样品, ICP-MS 测定 Cu, Zn, Pb, Cd, Ni 和 Sb 6 种元素。该方法简单、快速和准确, 线性关系良好, 方法的检出限为 $0.11\sim 36.1\ \text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$, 相对标准偏差在 8.3%~19.4% 之间, 平均回收率为 85.0%~95.5%。Qie 等^[16] 采集泰山大气 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 样品, 在电热板上利用 7 mL 硝酸和盐酸混合溶液对其消解, ICP-MS 测定了 Hg, Al 和 Ca 等 20 种元素含量, 并且对各元素的分布规律及源解析进行了相应统计分析。

虽然电热板消解法金典可靠, 但电热板消解是敞开式消解, 消解时间长, 用酸量大, 产生的酸雾会腐蚀实验室及其设备, 也会对分析人员身体造成伤害, 且加热时有一些元素会随酸雾挥发, 从而影响测定结果的准确性。

1.2.2 微波消解

微波消解在高压密闭的条件下进行, 酸量消耗小, 消解效率高, 酸不易挥发损失, 避免了污染环境, 且仪器自动化程度高, ICP-MS 在对 $PM_{2.5}$ 中元素进行测定时, 选择微波消解简单易操作。Zhang 等^[35] 采集北京市区的 $PM_{2.5}$, 用 6 mL $\text{HCl}+2\ \text{mL}\ \text{HNO}_3+1\ \text{mL}\ \text{HF}$ 于微波消解仪中消解, ICP-

MS测定其中的铂族元素,测定结果准确可靠。徐静等^[46]采用 6 mL HNO₃、2 mL H₂O₂ 和 0.2 mL HF 作为消解液经微波消解后用 ICP-MS 测定其中 Pb, As 和 Zn 等 25 种元素,结果表明,该方法 RSD 小于 3%,各个元素的回收率在 86%~112% 范围内。闫广轩等^[47]也采用上述三种混酸作为消解液进行微波消解 PM_{2.5} 样品,ICP-MS 测定 Be, K 和 Mg 等 17 种金属元素,结果满意可靠。Hwang 等^[33]先利用 5 mL HNO₃ 和 0.3 mL HF 在微波消解仪上消解 90 min,再用 5% H₃BO₃ 消解 60 min,采用 ICP-MS 法测定了台湾西南沿海地区 PM_{2.5} 中 23 种痕量元素的含量,该方法的检出限为 1.83 × 10⁻² ~ 24.3 μg · L⁻¹,灵敏度高,标准物质 NISTSRM2786 验证得到该方法准确可靠。Manousakas 等^[36]采用的消解液是 HNO₃ + HF,经微波消解,通过 ICP-MS 测得希腊的两个城市采集的 PM_{2.5} 中 As, Cd, Co 等 14 种金属的含量,为了验证该提取过程的准确性,测定 NIST SRM1648 标准物质,获得了满意的回收率。Diong 等^[31]采用 ICP-MS 测定印度大气 PM_{2.5} 中的三种铂族元素时,微波消解时采用 6 mL HNO₃ + 2 mL HCl + 4 mL H₂O 共消解 55 min,并用标准物质验证得到该方法的加标回收率为 82%~90%,并对三种元素含量进行了统计分析,得到了满意的结论。杜青等^[44]采用 ICP-MS 法测定南京市环境空气 PM_{2.5} 中的 Cd, Al, Cr 和 Pb 等 30 种元素时,用微波消解,对比了 HNO₃ + HCl, HNO₃ + H₂O₂, HNO₃ + HClO₄, HNO₃ + H₂O₂ + HF 四种消解液的提取效果,结果表明 HNO₃ + H₂O₂ + HF 的提取效果最好,并且分析了 HNO₃ + HClO₄ 消解时,测定的 Cr 结果偏低是因为在消解过程中生成了易挥发 CrO₂Cl₂。有研究采用微波消解-ICP-MS 对铂族元素(Pd, Pt 和 Rh)进行定量分析,结果表明,北京城区 PM_{2.5} 中 Pd, Pt 和 Rh 的平均浓度分别为 134.3, 8.478 和 8.44 pg · m⁻³,该统计分析结果与参考文献^[35]的结果一致。Du 等^[30]于微波消解仪上进行两步消解 PM_{2.5} 样品,第一步采用一定量的硝酸和氢氟酸消解,第二步采用 5% 硼酸消解,两步均于 90 °C 下消解 2 h,主要为了消除氢氟酸对 ICP-MS 的腐蚀,最后利用 ICP-MS 准确、灵敏地测定了大气 PM_{2.5} 中的 11 种镧系元素。Taku 等^[48]及 Das 等^[6]分别用 10 mL 硝酸、高氯酸和氢氟酸(体积比为 5 : 3 : 2), 5 mL 硝酸 + 0.5 mL 盐酸 + 3 mL 水于微波消解仪上消解日本名古屋大气 PM_{2.5} 中 30 种金属元素和印度重污染城市大气 PM_{2.5} 中的 20 种金属元素,各方法学指标均能满足实际样品的测定要求。田佩瑶等^[42]建立了 ICP-MS 测定室内空气 PM_{2.5} 中 Be, V 和 Cr 等 24 种金属元素的方法,采用 HNO₃ + HF + H₃BO₃ 体系微波消解,测定结果符合方法学要求。Kulkarni 等^[5]应用微波消解,对比 3 mL HNO₃, 3 mL HNO₃ + 0.3 mL HF, 3 mL HNO₃ + 0.3 mL HF + 2.4 mL H₃BO₃, 3 mL HNO₃ + 1 mL HF + 8 mL H₃BO₃ 四种消解液组合结果,得知第三种消解液效果最好,应用标样 SRM 2783 验证了方法的可行性,并通过实验证明加硼酸比加双氧水好,因为首先加硼酸可以再溶解氟化物沉淀(Mg, La, Ce 和 Th),减少金属的损失;其次硼酸可以减少氟化物的损失和污染;且加硼酸不需要考虑压力控制的问题,而加双氧水时,微波炉设定温度太高,会导致双

氧水分解,微波炉内压力太大,容易爆炸,而降低温度,很有可能导致样品消解不完全。

应用 ICP-MS 测定 PM_{2.5} 中的金属及类金属元素,微波消解时,硝酸是应用最广泛的消解液,因为硝酸含有的氮、氢、氧元素都是空气的组成部分,消解后用仪器测定时,不会引入新的非金属元素干扰。采用双氧水消解时,双氧水容易分解,限制了消解温度的设定。氢氟酸消解时,氢氟酸虽然能溶解空气中的硅化物,但是氢氟酸容易腐蚀石英炬管,因此要严格控制赶酸这一步。高氯酸消解时容易与部分元素形成挥发物。盐酸消解,引入仪器时,对元素的测定容易造成多原子离子的干扰,从而影响测定结果的准确性。ICP-MS 不能使用高浓度的 HF,因为 HF 会腐蚀样品管和石英炬管,导致信号漂移和污染,为了解决这个问题,人们使用 H₃BO₃ 除去多余的 HF,但是这又给分析带来另一个问题,B 元素会引起光谱干扰,因此微波消解时,针对不同元素的测定要选择不同的消解液组合。

由于微波消解是在高温、高压密闭条件下进行的,因此不适用于大批量样品的消解,而且微波消解后还需要转移并赶酸,容易造成测定结果偏低。

1.2.3 超声消解

超声萃取消解法不需要高温高压,而是利用超声波辐射压强产生的机械搅动、扩散、击碎等多级效应,增大物质分子运动频率和速度,增强溶剂穿透力,加速目标成分进入溶剂,可缩短操作时间^[49]。Niu 等^[50]利用 3 mL 硝酸、1 mL 氢氟酸和 6 mL 水为消解液,于 60 °C 超声萃取 6 d 并利用 XRF 和 ICP-MS 测定室内外 PM_{2.5} 中 Li, Na 和 K 等 24 种金属元素,方法线性良好,检出限低。朱照地等^[51]采用相同方法处理 PM_{2.5} 样品,ICP-MS 测定其中 Sb, Al 和 As 等 12 种元素,并对其污染特征及变化趋势进行了统计分析。宋寅生等^[52]建立大气 PM_{2.5} 中 Hg, Be, Al, Cr, Mn, Ni, As, Se, Cd, Sb, Tl 和 Pb 的测定方法,采用含 0.1% L-半胱氨酸的 5% 硝酸溶液超声提取汞元素,其余 11 种元素仍采用硝酸溶液超声提取,测得 Hg 元素在 0.01~2.0 μg · L⁻¹、其他元素在 0.1~200 μg · L⁻¹ 范围内线性良好($r > 0.999$),并且连续测定低、中、高浓度的 12 种元素标准加标溶液,各元素相对标准偏差均 < 15%,加标回收率均为 84%~110%。Jin 等^[7]利用 ICP-MS 测定杭州大气 PM_{2.5} 中 Co, Sr 和 Ag 等 20 种痕量金属元素时,采用超声辅助消解方法,消解液采用硝酸、盐酸及氢氟酸的混合溶液,于 70 °C 下超声 2 h。有研究采用 10% HNO₃ 溶液超声萃取 PM_{2.5} 中 As, Cr 和 Pb 等 36 种元素,ICP-MS 测定其含量,并对其分布特征及源解析进行了探究,该分析方法具有良好的精密度和准确性。有报道使用的 PM_{2.5} 样品前处理方法也是 5% 硝酸溶液超声浸提,采用 ICP-MS 分析溶液中 Sb, Cd, Pb 等 38 种金属元素含量,测定过程中采用滤膜参考标准物质 NISTRM2783 进行质量控制,保证了测定结果的准确度。有报道分析测定 PM_{2.5} 中的铅采用三步序列提取程序,水溶态:采用高纯水超声振荡;脂溶态:向盛有水溶态提取剩余残留物的离心管中加入 CH₂Cl₂ 超声振荡后,下层 CH₂Cl₂ 浸提液在电热板加热近干时再加入 HNO₃;不溶态:向剩有脂溶态提取剩余残留物的

离心管中加入浓 HNO_3 ，室温下浸泡过夜，超声振荡，最后加入少量 H_2O_2 。ICP-MS 分析大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中铅不同溶解态分量的铅同位素指纹特征准确可行。

目前关于超声萃取的相关文献不多，超声萃取消解将超声波换能器产生的超声波通过介质传递并作用于样品，这是一种间接的作用方式，声振效率较低，必须通过提高超声波发生器功率来提高萃取效率，但这样又会产生较大的噪音。

1.2.4 石墨消解

石墨消解仪整个消解过程是全自动的，可避免酸雾及其他因素对实验人员身体造成伤害，同时也减少了实验人员的操作误差。全自动石墨消解仪在土壤的前处理上已得到了广泛的应用，而大气颗粒物中的重金属存在形式与土壤中的存在形成相似，对大气颗粒物的预处理很多也是参考土壤样品的消解方法。黄晶等^[53]采用石墨消解仪消解 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜样品，ICP-MS 测定消解液中的铅和镉，该方法具有良好的精密度和准确度。何嘉慧等^[54]对比了电热板消解、微波消解和全自动石墨消解三种前处理消解方法消解 $\text{PM}_{2.5}$ 滤膜，ICP-MS 测定消解液中的铜、锌、铅、镍、钴、钒 6 种重金属，发现全自动石墨消解法消解优势更明显，不用手动赶酸，适用于大批量样品的前处理。石墨消解法处理过程简便、快速、安全、且重复性好，目前在 $\text{PM}_{2.5}$ 样品前处理中的应用也较少，因此，拓展其应用也将成为 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素分析未来发展的一个热点领域。

1.2.5 高压罐消解

由于高压罐消解不适宜批量化处理样品，因此其实际应用报道较少。董娟等^[55]采用 2 mL HNO_3 和 0.2 mL HF 作为消解液，以高压消解罐消解 $\text{PM}_{2.5}$ 样品，经 ICP-MS 和 ICP-OES 测定消解液中的 Al, K 和 Ca 等 23 种金属元素，结果显示，23 种元素的年均值高低依次为 $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Sr} > \text{As} = \text{Zr} > \text{W} > \text{Rb} > \text{Ga} > \text{Bi} = \text{Ge} > \text{Co} > \text{U}$ 。贾岳清等^[56]于高压消解罐中加入 6 mL HNO_3 ，2 mL H_2O_2 和 0.1 mL HF 混合消解液消解 $\text{PM}_{2.5}$ 样品，消解液经 ICP-MS 测定其中的 Na, Mg 和 Al 等 24 种元素的含量，该方法准确、可靠，结果表明颗粒物中 K, Fe, Na, Zn, Ca, Al, Mg 及 Pb 元素的质量浓度比较高，占所分析元素总浓度的 94.5%。

对比上述五种消解方法可知，目前超声消解还不够成熟，且消解效率较低。高压罐消解和微波消解仪消解成本高，适用于少量样品的消解。电热板消解和全自动消解仪消解适用于大批量样品的消解，但电热板消解对操作人员的要求很高，而全自动消解仪优势明显，仪器自动化程度高，不需转移及赶酸过程，减少整个消解过程的局限性，且更加安全，因此，全自动消解仪方法更具有应用前景。

1.2.6 萃取/提取方法

Tirez 等^[57]采用 $100 \text{ nmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 磷酸作为无机砷的萃取剂， $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 微波条件下提取 20 min，As(III) 的加标回收率可达最高值 101%。Leal-Granadillo 等^[58]为提取三种有机铅，首先采用 5 mL 含 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸的甲醇溶液进行过夜预提取，再用硼酸缓冲液中和提取液，而后加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 和 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二乙基二硫代

氨基甲酸钠水溶液各 1 mL 及 2 mL 正己烷萃取 5 min，再于含 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 格氏试剂的四氢呋喃溶液中搅拌 5 min(氩气保护下)，最后用 3 mL, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸除去过量的格氏试剂，去除有机相后经气相分离-ICP-MS 测定，得出三种有机铅的加标回收率均能满足分析方法要求。Fang 等^[59]分别采用 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} + 10\% \text{HAc} + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTANa}_2$ 和 $2.5\% \text{HNO}_3 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTANa}_2$ 作为铈形态分析前处理方法中两步提取过程的还原萃取剂和氧化萃取剂，并分别超声提取 30 min、3 h 后离心，上层溶液过滤后经液相分离-ICP-MS 测定，Sb(III) 和 Sb(V) 的相对标准偏差均在 10% 以内，且加标回收率均在 90%~110% 之间。刀谓等^[60]采用碳酸氢钠溶液超声提取 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Cr(VI)，提取 30 min 即可使 Cr(VI) 的回收率达 96%~107%。Picoloto 等^[61]采用高温水解技术提取 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Br 和 I，首先将一定量的样品与 900 mg V_2O_5 混合后放入水解石英管中，然后利用水蒸气和氩气流加热至 $950 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温水解提取 15 min，最后用 10 mL 氨水溶液吸收目标物后经 ICP-MS 测定，得到 Br 和 I 的提取效率均在 95% 以上，相对标准偏差均为 8% 左右。该方法准确、可靠，且引入高温分解提取技术，很大程度上也削弱了基质带来的干扰。

2 结果与讨论

2.1 $\text{PM}_{2.5}$ 中的痕量元素及形态分析

元素的毒性和生理活性与元素的形态有关，例如三价 Cr 是维持生物体内葡萄糖平衡以及脂肪蛋白质代谢的必需元素之一，而六价 Cr 是空气中的重要污染物，被美国环境保护局列入 A 组可吸入致癌物^[62-64]；砷分为有机砷和无机砷，其中，无机砷毒性大于有机砷，而有机砷中，有机基团越多，毒性越小^[65]；铅的几种同位素也对人体危害较大^[29]。因此，元素形态分析及同位素分析逐渐引起了人们的关注，加之 ICP-MS 元素同位素及形态分析在 $\text{PM}_{2.5}$ 源解析研究方面也具有非常重要的意义，而单一的 ICP-MS 很难完成 $\text{PM}_{2.5}$ 中元素同位素及形态分析，因而需发展 ICP-MS 相应扩展技术和联用技术。目前报道的联用技术主要有高效液相色谱-电感耦合等离子体质谱(HPLC-ICP-MS)、离子色谱-电感耦合等离子体质谱法(IC-ICP-MS)、气相色谱-电感耦合等离子体质谱联用(GC-ICP-MS)和激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法(LA-ICP-MS)等。

2.2 ICP-MS 分析

$\text{PM}_{2.5}$ 中某些痕量元素及同位素的准确定量分析需要 ICP-MS 的扩展技术辅助才能完成。Zhu 等^[66]采用微波消解，高分辨电感耦合等离子体质谱测定了日本名古屋大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中的 Pb 同位素的含量，用标准物质 SRM 981 验证了该方法的准确性，并对 Pb 进行了源解析，结果表明一部分 Pb 同位素来源于美国和澳大利亚，而另一部分则来源于亚洲大陆的大范围迁移。Nishiguchi 等^[67]在 ICP-MS 进样系统中引入气体转化装置，使样品和氩气中的气体分子几乎完全得以交换，从而使转化得到的样品气体能够直接导入 ICP-MS 中，进而首次实现了 $\text{PM}_{2.5}$ 中 Fe 的实时在线痕量分析。

该方法也能持续测定 77 h 内每间隔 8 min 室内 $PM_{2.5}$ 中的 Be, Ag 和 Cd 等 10 种元素含量。Glough 等^[68]利用碰撞反应池-ICP-MS 联用技术测定了大气 $PM_{2.5}$ 中的 Co, Fe, Pb, V 和 Mo 五种元素含量,在四级杆 ICP-MS 中引入碰撞/反应池技术,有效的消除了多原子的干扰,实现了 $PM_{2.5}$ 中上述五种痕量甚至超痕量元素的准确分析。该工作还进行了方法的相对扩展不确定分析,得出 Co, Fe, Pb 和 V 的相对扩展不确定度范围分别为 12%~29%, 12%~62%, 13%~45% 和 5%~11%, 其不确定度也均能满足方法实际应用要求。综上所述,针对 $PM_{2.5}$ 中的痕量元素、同位素定量分析,探究 ICP-MS 的自身扩展技术面临新的挑战 and 机遇,也将成为未来潜在的研究方向。

2.3 HPLC-ICP-MS 分析

高效液相(HPLC)柱效高,进样量小,分离速度快,能有效分离性质相近的成分,ICP-MS 灵敏度高,检出限低,能同时分析多种元素,动态线性范围宽,而 HPLC 中流动相的流量和 ICP-MS 的样品导入流速是相匹配的,而且 HPLC 的柱后流出液与 ICP-MS 的样品导入系统都在常压下进行^[69-71],将两者有效结合起来,用于大气颗粒物元素形态分析得到了越来越广泛的关注。Zheng 等^[72]采用 HPLC-ICP-MS 检测出了大气颗粒物中的无机锑如五价锑,有机锑如三甲基锑。Tirez 等^[57]应用 HPLC/ICP-MS 检测大气颗粒物中 As(III)和 As(V),As(III)和 As(V)定量限分别为 0.34 和 0.23 $ng \cdot m^{-3}$,通过 HPLC/ICP-MS 测出来的 As(III)和 As(V),算出来的总 As 量和通过 XRD 测出总 As 量结果一致。在萃取和测定的过程中,As(III)和 As(V)之间没有相互转化,然而在取样的过程中,As(III)和 As(V)之间有相互转化,在 $PM_{2.5}$ 中外加的 As(III)有 53% 转化为 As(V),在 PM_{10} 中外加的 As(III)有 54% 转化为 As(V),总 As 量的回收率很好,在 $PM_{2.5}$ 中回收率是 101%,在 PM_{10} 中回收率是 108%。Fang 等^[59]采用 HPLC-ICP-MS 测定宁波市大气 $PM_{2.5}$ 中 Sb(III)和 Sb(V),分别应用 $NH_2OH \cdot HCl(0.04 mol \cdot L^{-1}) + HAc(10\%, V : V) + EDTANa_2(0.05 mol \cdot L^{-1})$ 和 $HNO_3(2.5\%) + EDTANa_2(0.05 mol \cdot L^{-1})$ 作为还原和氧化两步萃取剂,于超声仪中分别提取 30 min、3 h 后分离测定 Sb(III)和 Sb(V)。结果表明,该方法灵敏度高,Sb(III)和 Sb(V)的检出限分别为 0.10 和 0.06 $ng \cdot m^{-3}$;精密度良好,RSD 分别小于 8.5% 和 6.6%;准确度高,加标回收率均在 90.0%~110.0% 之间,利用标准物质验证得到其萃取效率为 60%。将该方法应用于实际样品测定时发现, $PM_{2.5}$ 中主要含有 Sb(V),其占 Sb 总量的 69%~87%,而 Sb(III)仅占 13%~31% 的含量。Ronit 等^[73]使用 HPLC-ICP-MS/ES-MS 检测出两个不同地理位置中 8 个采样点的 49 个 PM_{10} 样品中 90% 的甲基亚砷酸(MA)、二甲基亚砷酸(DMA)、氧化三甲砷(TMAO),在两个地区中氧化三甲砷分别是 66% 和 69%,是主要的有机砷,其在 TMAO 中浓度在 4~60 $pg \cdot m^{-3}$ 之间,而 MA 和 DMA 最大浓度分别是 6 和 16 $pg \cdot m^{-3}$ 。Tziaras 等^[74]应用 HPLC 分离-砷化物发生-ICP-MS 分析出大气颗粒物中五类砷:亚砷酸盐 iAs(III)、砷酸盐 iAs(V)、甲基亚砷酸(MA)、二甲基亚砷酸(DMA)、

氧化三甲砷(TMAO),该方法应用于分析 $PM(PM_{10}, PM_{2.5}$ 和 $PM_{2.1})$ 中水溶性可吸入部分的提取物,测得总水溶物中可提取砷的浓度是 0.03~0.7 $ng \cdot m^{-3}$,iAs(V) 含量最高,其次是 TMAO, DMA, iAs(III) 和 MA,除了 TMAO 在较冷的月份含量高一些外,其他四类砷在沙尘天气或者不同季节并没有显示出任何特定的存在和趋势。HPLC 的流动相一般含有无机盐和有机溶剂,容易在 ICP 中产生碳,然后堵塞 ICP-MS 的进样管和采样锥,而且流动相中的有机溶剂容易造成样品在雾化器和雾化室中产生记忆效应,从而影响分析的稳定性。

离子色谱(IC)具有分离效果好,快速方便的特点,广泛应用于阴离子和阳离子的测定,它与高效液相色谱分析技术相似,IC 可方便与 ICP-MS 联用,IC-ICP-MS 已成为解决复杂基体中离子形态分析的有效技术^[75-78]。Jackson 等^[79]建立了 IC-ICP-MS 测定了颗粒物中可溶性的二甲基亚砷酸、As(III)、甲基亚砷酸、As(V)、Se(IV)、Se(VI) 的形态。刁谓等^[60]建立了应用 IC-ICP-MS 检测大气颗粒物 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 中六价铬的方法,优化了仪器和样品前处理参数,对 $PM_{2.5}$ 和 PM_{10} 实际样品进行了测定,得出该方法的样品加标回收率良好,精密度高。

2.4 GC-ICP-MS 分析

GC 具有高效、快速、灵敏度高等特点,与 ICP-MS 联用,可以把部分物质的不同形态和基体分开,在一定程度上解决了单一的 ICP-MS 在元素形态分析上的困难,并且 GC-ICP-MS 直接将气态样品引入 ICP-MS 中,不需要使用雾化器,使得有机溶剂和水在进入 ICP-MS 前就被分离了,能有效减轻采样锥和截取锥的腐蚀^[80-81],目前应用 GC-ICP-MS 技术分析大气颗粒物元素形态报道较少。Leal Granadillo 等^[58]用 GC-ICP-MS 测定大气颗粒物中的甲基铅和乙基铅,每微升进样量中各个形态铅的检出限分别是三甲基铅(TML)3.2 fg,二甲基铅(DML)2.4 fg,三乙基铅(TEL)1.8 fg,二乙基铅(DEL)9 fg,该方法采用标准物质 CRM 605 进行质量控制,检测实际采集的样品中的 DML 达到了 3.8 $pg \cdot m^{-3}$,DEL 达到了 3.8 $pg \cdot m^{-3}$ 。GC 仅适用于挥发性样品的分离,样品中某些形态物需要经过衍生后成为挥发性化合物,而衍生化步骤会复杂化分析过程,容易造成待测形态物被污染,所以 GC-ICP-MS 的 $PM_{2.5}$ 元素分析应用较少。

HPLC-ICP-MS, IC-ICP-MS, GC-ICP-MS 都可以进行元素形态分析,但是目前在大气颗粒物中元素形态分析应用较少,其应用范围目前都较窄,仅有铅、砷、锑、硒的形态分析报道。

2.5 LA-ICP-MS 分析

激光剥蚀(LA)技术利用聚焦强激光束激发样品靶面,产生高温等离子体,通过测定等离子体冷却过程中发射光谱的波长和强度来进行元素定性、定量分析。该技术不需要对样品进行繁琐的化学处理,对样品破坏小,具有快速、实时、可远程监测等特点,广泛应用于环境、地质及材料等领域,但该技术对于痕量元素的分析能力不足。而 ICP-MS 是一种高灵敏度、多元素及同位素同时分析技术^[82]。将 LA 与 ICP-MS 两种技术联用,LA 可直接、快速将固体样品直接引入

ICP, 避免湿法消解样品的种种困难和缺点, 消除水和酸所致的多原子离子干扰, 从而提高进样效率, 增强 ICP-MS 的检测灵敏度, 使得 ICP-MS 可用于准确、同时测定多种元素含量或同位素比值^[83-84], 进而使得 LA-ICP-MS 联用技术近年来在大气 PM_{2.5} 同位素分析中展现出了良好的应用前景。Wang 等^[85]在单脉冲能量 160 mJ、聚集距离 6.5 mm、载气 0.8 L·min⁻¹ 的激光剥蚀条件下, 采用 ICP-MS 测定了聚四氟乙烯滤膜采集的 PM_{2.5} 中 ²⁸Si 和 ²⁹Si 两种同位素 Si 的含量, 并采用标准物质 NIST SRM 1648 评估该方法的标准曲线和准确性, 结果表明该方法准确、可靠、精密度良好。Noble 等^[86]采用石英滤膜采样, LA-ICP-MS 测定了伦敦 1998 年—2001 年间大气 PM₁₀ 中四种同位素 Pb 的含量, 并对其进行了分布及源解析统计分析。Petit 等^[87]利用 LA-ICP-MS 定量分析了 PM_{2.5} 中的 Cu 和 Zn 同位素含量, 该方法的灵敏度高, Cu/Zn 浓度的偏差仅为 -0.4%~0.4%, 加标回收率也能满足实际样品的测定要求。Brown 等^[88-90]先后利用 LA-ICP-MS 方法测定了 PM_{2.5} 中 Cu, Zn 和 Fe 等十几种元素的含量, 并将该方法与 XRF 及酸消解-ICP-MS 方法进行了方法学性能指标对照, 得到 LA-ICP-MS 方法的灵敏度及准确度更好, 该方法也有望成为新的国际标准。Nischkauer 等^[91]将分散颗粒萃取方法与 LA-ICP-MS 联用测定了 PM_{2.5} 中 Pt 的含量, 引入分散颗粒萃取方法, 该分析方法的灵敏度得到大幅度提高, 其他各性能指标也均能满足实际样品中 Pt 的定量分析要求。LA-ICP-MS 对 PM_{2.5} 样品不需进行酸消解前处理, 有效避免了酸引入的干扰以及前处理过程引起目标元素的损失及带来的误差, 整个过程操作简便、快速、准确度和灵敏度高, 该联用技术也将成为该领域未来潜在的研究方向。

References

- [1] Ma Q X, Wu Y F, Zhang D Z, et al. *Science of Total Environment*, 2017, 599(11): 246.
- [2] YUAN Xiao-xue, JIANG Yang, YANG Chang-xiao, et al(袁小雪, 江 阳, 杨长晓, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2017, 45(11): 1641.
- [3] Yuan X X, You F, Yong L, et al. *Microchemical Journal*, 2019, 144: 391.
- [4] Akimoto H. *Science*, 2003, 302(5651): 1716.
- [5] Kulkarni P, Chellam S, Flanagan J B, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2007, 599: 170.
- [6] Das R, Kheari B, Srivastava B, et al. *Atmospheric Pollution Research*, 2015, 6: 742.
- [7] Jin Q, Gong L K, Liu S Y, et al. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2017, 97(10): 983.
- [8] Mittleman M A. *The New England Journal of Medicine*, 2007, 357(11): 1147.
- [9] Zhang F Y, Li L P, Thomas K, et al. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2011, 6(8): 2109.
- [10] Chen H, Burnett R T, Kwong J C, et al. *Circulation*, 2014, 129(5): 562.
- [11] Susanna E, Rossana T, Mara L, et al. *BMC Pulmonary Medicine*, 2014, 14: 31.
- [12] Konstantina D, Evangelia S, Rob B, et al. *American Journal of Research and Critical Care Medicine*, 2014, 189(6): 684.
- [13] Liu M M, Wang D, Zhao Y, et al. *Journal of Epidemiology*, 2013, 23(4): 280.
- [14] EPA 40 CFR Part 50. *National Ambient Air Quality Standards for Particulate Matter: Proposed Appendix Rule*. Washington D. C. US Environmental Protection Agency, 1997.
- [15] Komarnicki G J K. *Environmental Pollution*, 2005, 136(1): 47.
- [16] Qie G H, Wang Y, Wu C, et al. *Journal of Environmental Management*, 2018, 215: 195.
- [17] Jozef S P, Wioletta R K, Elwira Z Z. *Environmental Monitoring Assessment*, 2010, 168(1-4): 613.
- [18] Demet C D. *Journal of Environmental Biology*, 2011, 32(6): 839.
- [19] Pasiadis I N, Thomaidis N S, Bakeas E B, et al. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013, 185(8): 6867.

3 结论与展望

ICP-MS 测定 PM_{2.5} 中金属及类金属元素时, 由于 ICP-MS 仪器本身精密度高, 样品采集用的滤膜和样品的前处理均是影响测定结果准确性的关键因素, 因此需要根据样品的特点和待测元素的性质, 选用不同的滤膜和不同的样品前处理方式。

ICP-MS 联用技术在 PM_{2.5} 分析中发挥着越来越重要的作用, 应用 ICP-MS 扩展技术和联用技术进行 PM_{2.5} 中元素形态分析及同位素分析是目前研究的热点, 也取得了一定的阶段性进展, 但是要将这些技术应用于常规分析还需进行大量的前期探索实验, 当务之急, 是不断完善 ICP-MS 联用技术基础研究和开发新的进样扩展技术及前处理方法, 并逐步建立 ICP-MS 扩展和联用技术及实时在线测定 PM_{2.5} 中元素形态及其同位素的标准检测方法。因为随着 ICP-MS 扩展技术和联用技术在 PM_{2.5} 分析中的不断深入研究, 研究者们将更容易分析出环境污染物中金属和类金属元素的成因和迁移规律, 也更利于开展元素对人群健康影响的监测工作, 从而有助于社会更好的采取环境污染防护措施, 进而可更好地维护大气环境及公众健康。同时, 由于 PM_{2.5} 中金属及类金属元素时空分布差异、人们对居住环境空气质量要求的提高以及现代分析仪器的快速发展, 从而使得开发更简便易行及科学合理的样品前处理新方法, 设计操作快速简便, 检测线性范围宽, 能多元素、多形态、多同位素同时测定的检测新技术及其扩展/联用技术也将成为未来 PM_{2.5} 中金属及类金属元素分析方法的发展趋势和研究重点。

- [20] Okuda T, Fujimori E, Hatoya K, et al. *Aerosol and Quality Research*, 2013, 13(6): 1864.
- [21] Godelitsas A, Nastos P, Mertzimekis T J, et al. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2011, 269(24): 3077.
- [22] Tirez K, Vanhoof C, Peters J, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(10): 2074.
- [23] Biegalski S R, Villareal T A. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2005, 263(3): 767.
- [24] Avino P, Capannesi G, Rosada A. *Microchemical Journal*, 2008, 88(2): 97.
- [25] Prasoon D, Pramod K, Birch M E. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46(3): 316.
- [26] Duan Y X, Su Y X, Jin Z, et al. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(7): 1672.
- [27] Li Z Y, Ji Y Q, Ma H Q, et al. *Aerosol and Quality Research*, 2017, 17(4): 1105.
- [28] Tositti L, Brattich E, Masiol M, et al. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21(2): 872.
- [29] Gemeiner H, Durado T A, Sulato E T, et al. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, 24(25): 20616.
- [30] Du L, Turner J. *Science of the Total Environment*, 2015, 529: 65.
- [31] Diong H T, Das R, Khezri B, et al. *SpringerPlus*, 2015, 5: 1242.
- [32] Zhao Y, Yu R L, Hu G R, et al. *Journal of Rare Earths*, 2017, 35(1): 98.
- [33] Hwang S L, Chi M C, Guo S E, et al. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(9): 9101.
- [34] Drago G, Perrino C, Canepari S, et al. *Environmental Research*, 2018, 165: 71.
- [35] Zhang L, Wang Y F, Liu Y Y, et al. *Atmospheric Environment*, 2019, 198: 70.
- [36] Manousakas M, Papaefthymiou H, Eleftheriadis K, et al. *Science of the Total Environment*, 2014, 493: 694.
- [37] He M, Huang L J, Zhao B S, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 973: 1.
- [38] SUN Qi-xuan, WEI Xing, LIU Xun, et al(孙绮旋, 魏 星, 刘 珣, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2019, 39(5): 1340.
- [39] Liu R, Zhang S X, Wei C, et al. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(5): 775.
- [40] Upadhyay N, Majestic B J, Prapaipong P, et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(1): 255.
- [41] HE Ying, CHEN Fa-rong, ZHUANG Zhi-xia, et al(何 鹰, 陈发荣, 庄峙厦, 等). *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2003, 22(3): 294.
- [42] TIAN Pei-yao, ZHAO Zhu, TAO Jing, et al(田佩瑶, 赵 竹, 陶 晶, 等). *Chinese Journal of Public Health(中国公共卫生)*, 2016, 32(11): 1580.
- [43] HUANG Jing, WANG Chen-xi, YAO Jia(黄 晶, 王晨希, 姚 佳). *Environmental Science and Management(环境科学与管理)*, 2015, 40(8): 140.
- [44] DU Qing, ZHANG Yu-yan(杜 青, 张予燕). *The Administration and Technique of Environmental Monitoring(环境监测管理和技术)*, 2017, 29(2): 45.
- [45] ZHANG Xiao-yun, QIN Hong-bing, XU Heng-sheng(张晓赞, 秦宏兵, 徐恒省). *Pollution Control Technology(污染防治技术)*, 2018, 31(6): 81.
- [46] XU Jing, LI Xing-ru, ZHANG Lan, et al(徐 静, 李杏茹, 张 兰, 等). *Environmental Science(环境科学)*, 2019, 40(6): 2501.
- [47] YAN Guang-xuan, LEI Hao-jie, ZHANG Jing-wen, et al(闫广轩, 雷豪杰, 张静雯, 等). *Environmental Science(环境科学)*, 2019, 40(3): 1071.
- [48] Toku F, Tatsuya K, Masahiro S, et al. *Analytical Sciences*, 2007, 23(2): 207.
- [49] GUO Xiao-wu(郭孝武). *Ultrasonic Extraction Separation(超声提取分离)*. Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2008.
- [50] Niu J J, Rasmussen P E, Wheeler A, et al. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(2): 235.
- [51] ZHU Zhao-di, WU Hui-zhong, TANG Xu-gang, et al(朱照地, 吴惠忠, 汤旭钢, 等). *Modern Preventive Medicine(现代预防医学)*, 2019, 46(3): 423.
- [52] SONG Yin-sheng, PAN Chun-yan, LIU Jin, et al(宋寅生, 潘春燕, 刘 金, 等). *Journal of Environment and Health(环境与健康杂志)*, 2016, 33(12): 1108.
- [53] HUANG Jing(黄 晶). *Chemical Analysis and Meterage(化学分析计量)*, 2016, 25(1): 41.
- [54] HE Jia-hui(何嘉慧). *Chemical Enterprise Management(化工管理)*, 2016, 3: 70.
- [55] DONG Xian, ZOU Hai-feng, LIANG Long-chao, et al(董 娴, 邹海凤, 梁隆超, 等). *The Administration and Technique of Environmental Monitoring(环境监测管理和技术)*, 2019, 31(1): 14.
- [56] JIA Yue-qing, YIN Hui-min, ZHOU Rui, et al(贾岳清, 殷惠民, 周 瑞, 等). *Environmental Chemistry(环境化学)*, 2018, 37(12): 2767.
- [57] Tirez K, Vanhoof C, Peters J, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(10): 2074.
- [58] Leal Granadillo I A, Alonso J I G, Sanz-Medel A. *Analytical Chimica Acta*, 2000, 423(1): 21.
- [59] Fang L Y, Zhang Y M, Lu B B, et al. *Microchemical Journal*, 2019, 146: 1269.
- [60] DAO Xu, LÜ Yi-bing, TENG En-jiang, et al(刁 谔, 吕怡兵, 滕恩江, 等). *Chinese Journal of Chromatography(色谱)*, 2014, 32(9): 936.

- [61] Picoloto R S, Cruz S M, Mello P A, et al. *Microchemical Journal*, 2014, 116: 225.
- [62] Meng Q Y, Fan Z H, Buckley B, et al. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 2021.
- [63] Filik H, Avan A A. *Food Chemistry*, 2019, 292: 151.
- [64] Mamatha P, Venkateswarlu G, Thangavel S, et al. *Atomic Spectroscopy*, 2019, 40(1): 31.
- [65] Chajduk E, Polkowska-Motrenko H. *Food Chemistry*, 2019, 292: 129.
- [66] Zhu Y B, Kashiwagi K, Sakaguchi M, et al. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, 43(4): 474.
- [67] Nishiguchi K, Utani K, Fujimori E. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23(8): 1125.
- [68] Clough R, Lohan M C, Ussher S J, et al. *Talanta*, 2019, 199: 425.
- [69] Yang S W, Zhang D Y, Cheng H Y, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1074: 54.
- [70] Klencsar B, Li S W, Balcaen L, et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 104: 118.
- [71] Chajduk E, Polkowska-Motrenko H. *Food Chemistry*, 2019, 292: 129.
- [72] Zheng J, Ohata M, Furuta N. *Analyst*, 2000, 125: 1025.
- [73] Ronit J, Anja R, Karsten H, et al. *Journal of Environmental Monitoring*, 2010, 12(2): 409.
- [74] Tziaras T, Pergantis S A, Stephanou E G, et al. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(19): 11640.
- [75] Terahde P, Pantsar-Kallio M, Mann-Inen P K G. *Journal of Chromatography A*, 1996, 750(1-2): 83.
- [76] Inoue Y, Kawabata K, Takahashi H. *Journal of Chromatography A*, 1994, 706(1-2): 127.
- [77] Inoue Y, Sakai T, Kumagai H. *Journal of Chromatography A*, 1994, 675(1-2): 149.
- [78] Pantsar-Kallio M, Mann-Inen P K G. *Analytica Chimica Acta*, 1996, 318(3): 335.
- [79] Jackson B P, Miller W P. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33(2): 270.
- [80] Freije Carrelo L, Garcia Bellido J, Calderon Celis F, et al. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(11): 7019.
- [81] Pietila H, Peramaki P, Piispanen J, et al. *Microchemical Journal*, 2014, 112: 113.
- [82] Cruz Alonso M, Fernandez B, Navarro A, et al. *Talanta*, 2019, 197: 413.
- [83] WANG Wei, LI Zhi-ming, XU Jiang, et al(汪 伟, 李志明, 徐 江, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2016, 44(7): 1053.
- [84] Arakawa A, Jakubowski N, Fiemig S, et al. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(16): 3497.
- [85] Wang C F, Tu F H, Jeng S L, et al. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1999, 242(1): 97.
- [86] Noble S R, Horstwood M S A, Davy P, et al. *Journal of Environmental Monitoring*, 2008, 10(7): 830.
- [87] Petit J C J, Jong J, Chou L, et al. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2008, 32(2): 149.
- [88] Brown R J C, Jarvis K E, Disch B A, et al. *Accreditation and Quality Assurance*, 2010, 15(9): 493.
- [89] Brown R J C, Jarvis K E, Disch B A, et al. *Journal of Environmental Monitoring*, 2009, 11(11): 2022.
- [90] Brown R J C, Jarvis K E, Disch B A, et al. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2013, 93(3): 335.
- [91] Nischkauer W, Izmer A, Neouze M A, et al. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(7): 1613.

Progress in the Analysis of Elements in PM_{2.5} by ICP-MS

YUAN Xiao-xue, ZHOU Ding-you, LI Jie* , XU Xian-shun, YONG Li, HU Bin, LIU Tao*

Institute of Physicochemical Detection, Sichuan Center for Disease Control and Prevention, Key Laboratory of Physicochemical Detection for Poisoning of Sichuan Province, Chengdu 610041, China

Abstract Atmospheric fine particles (PM_{2.5}), with small particle size and large specific surface area, are easy to adsorb pollutants such as metals, organic compounds, viruses, bacteria etc., and become carriers and reactants of toxic and harmful substances, which seriously affect air quality and have become the primary pollutants in the atmospheric environment. Metal and metalloid elements in PM_{2.5} seriously pollute the natural environment because of their non-degradability and hysteresis. When PM_{2.5} is inhaled into the human body, toxic and harmful metal and metalloid elements are deposited in the alveoli from the respiratory tract and then transferred to the blood and other organs. They can affect the normal physiological functions of the human body, resulting in a slow development of the body length, and even lead to cancer and other diseases, which seriously threaten human health. In recent years, many cities in China have also carried out corresponding studies on the pollution characteristics, distribution level and source analysis of metal elements in PM_{2.5}. For these reasons, the method of effectively collecting metal and metalloid elements in PM_{2.5}, the pretreatment method with high digestion efficiency and the detection method with simple, rapid, accurate, sensitive and strong anti-interference ability have become the research focus and hotspots in elemental analysis of PM_{2.5}. The analytical method based on inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) can not only satisfy the simulta-

neous determination of multiple elements in $PM_{2.5}$ but also has a wide dynamic linear range, low detection limit and high sensitivity. Scholars have carried out a lot of studies and formed a relatively complete research system. This method can provide theoretical data support for the composition, origin, temporal and spatial distribution, morphological and corresponding isotopic analysis, physiological toxicity and transformation mechanism of metals and metalloids in $PM_{2.5}$. Therefore, the analytical methods for the determination of metal and metalloid elements in $PM_{2.5}$ by ICP-MS are reviewed in this paper. The selection of the sampling filter, the pretreatment method and the selection of the digestion solution are described in detail. The applications of several ICP-MS combined techniques in the speciation and isotope analysis of metal and metalloid elements in $PM_{2.5}$ are emphasized. The advantages and disadvantages of various sampling filters, pretreatment methods, digestion solutions and detection techniques are summarized, and the future challenges and research directions in this field are also proposed. This paper can provide theoretical reference for the further development of simple, rapid, sensitive and selective detection of metal and metalloid elements in $PM_{2.5}$ by ICP-MS.

Keywords ICP-MS; $PM_{2.5}$; Elemental analysis; Sampling; Pretreatment method; Speciation analysis

(Received Jul. 11, 2019; accepted Dec. 2, 2019)

* Corresponding authors