

大气颗粒物化学组分分析技术研究进展

谈 静, 刘琼玉*, 姜郡亭, 李艾华

(工业烟尘污染控制湖北省重点实验室(江汉大学), 江汉大学 化学与环境工程学院, 湖北 武汉 430056)

摘要:从大气颗粒物的化学组分的研究出发,阐述了离线技术和在线技术在颗粒物组分分析中的应用进展,对于采样技术、样品预处理技术进行了比较分析,对于离线分析技术的原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、X射线荧光光谱仪(XRF)、离子色谱仪(IC)、气相色谱-质联联用仪(GC-MS)、热光碳分析仪(TOR/TOT)等进行了深入介绍,展望了在线分析技术在大气颗粒物组分分析中的发展趋势,对水溶性离子组分在线分析、OC/EC在线分析、化学组分在线分析、颗粒物质量浓度在线监测、单颗粒理化特性在线监测等进行了阐述。为颗粒物组分分析提供了依据,也为治理雾霾提供理论依据。

关键词:大气颗粒物;化学组分;离线分析;在线分析

中图分类号:X132 文献标志码:A 文章编号:1673-0143(2014)06-0009-06

Research Progress of Chemical Composition Analysis Technology for Atmospheric Particulates

TAN Jing, LIU Qiongyu*, JIANG Juntao, LI Aihua

(Hubei Key Laboratory of Industrial Fume and Dust Pollution Control, School of Chemistry and Environmental Engineering, Jianghan University, Wuhan 430056, Hubei, China)

Abstract: The research progress of off-line and on-line analysis technology in chemical compositions analysis of atmospheric particles are discussed. The sampling technology and sample pretreatment technology of atmospheric particulates are compared. The off-line analysis technology, including atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray fluorescence spectrometer (XRF), ion chromatography (IC), gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), thermal optical carbon analyzer (TOT/TOR) are discussed deeply. The developing tendency of on-line analysis technology in chemical compositions analysis of atmospheric particulates is forecasted. The on-line analysis technology including water-soluble ions, OC/EC, chemical composition, particle mass concentration, single particle feature monitoring are also expounded. The research provides a scientific basis for chemical compositions analysis of atmospheric particles and controlling of mist.

Keywords: atmospheric particles; chemical composition; off-line analysis; on-line analysis

0 引言

大气颗粒物根据粒径大小主要分为总悬浮颗粒物(粒径小于100 μm 的所有悬浮颗粒物,简称TSP)、可吸入颗粒物(粒径小于10 μm ,简称 PM_{10})、细颗粒物(粒径小于2.5 μm ,简称 $\text{PM}_{2.5}$)3种。根据

收稿日期:2014-08-13

基金项目:武汉市科技攻关项目(201250499145-7);湖北省教育厅科技技术研究项目(B2014074);江汉大学高层次人才科技科研启动经费资助(20122020)

作者简介:谈静(1989—),女,硕士生,研究方向:环境化学工程。

*通讯作者:刘琼玉(1971—),女,教授,博士,研究方向:环境污染控制化学。E-mail:qiongyuliu@163.com

中国环境监测站公布的数据,2014年上半年全国74个城市的空气质量平均超标天数比例为39.7%,主要污染物是PM_{2.5},其次是PM₁₀和O₃。同期武汉市的空气质量超标天数高达111天,超标率为60.7%,主要污染物是PM_{2.5}。由于大气颗粒物,特别是细颗粒物对人体健康和环境的潜在危害大,关于颗粒物的组成及来源解析方面的研究日益受到国内外重视^[1-3]。化学组分是决定大气颗粒物各种环境效益的关键,因此对大气颗粒物化学组分研究显得尤为重要,获得详实的颗粒物化学组分是进一步得到大气颗粒物的源解析结果、制定污染控制措施的基础。

本文概述了大气颗粒物的化学组分,阐述了离线技术和在线技术在颗粒物组分分析中的应用进展,展望了在线分析技术在大气颗粒物组分分析中的发展趋势,旨在为颗粒物组分分析提供依据。

1 大气颗粒物的化学组分

大气颗粒物的化学组分复杂,主要分为无机元素、水溶性离子、含碳组分3大类^[4]。无机元素包括Ca、Fe、Al、Si、Ti、Ni、P、K、V、S、As、Cu、Pb、Zn、Se、Br、Cr、Hg等。水溶性离子主要有Mg²⁺、Ca²⁺、NH₄⁺、F⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻等,其中Mg²⁺、Ca²⁺主要来源于土壤和植物燃烧,F⁻主要来源于工业排放,SO₄²⁻主要来源于工业排放和汽车尾气,NO₃⁻主要来源于化工燃料燃烧,NH₄⁺主要来源于畜牧业和化肥的利用。含碳组分包括有机碳(OC)、元素碳(EC)和芳香族化合物,主要来源于机动车尾气、植物燃烧和有机废渣的燃烧,其中多环芳烃有毒性甚至致癌,对人类身体健康影响较大。

2 大气颗粒物化学组分的离线分析技术进展

离线分析技术是指采样和样品分析分步进行的分析技术,该技术从20世纪初发展至今,在技术检测方面已经较成熟。大气颗粒物的离线分析技术包括采样技术和分析测试技术,其中分析测试技术常用的仪器主要包括原子吸收光谱仪(AAS)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)、X射线荧光光谱仪(XRF)、离子色谱仪(IC)、热光碳分析仪(TOR/TOT)、气相色谱-质联用仪(GC-MS)。

2.1 采样技术

目前最常用的颗粒物采样方法是滤料阻留法,常用的滤料有滤纸、滤膜、滤筒。大气颗粒物采样中常采用滤膜捕集空气待测颗粒物,通过惯性碰撞、截留、重力沉降、静电吸引、热力或者扩散等原理将颗粒物从环境空气中分离出来,并收集在滤膜上,得到的样品可以采取多种手段进行化学组分的综合分析。不同的组分测定对滤膜材料要求不同^[5],常用滤膜的组成、性质及其适用范围如表1所示。

表1 大气颗粒物采样用滤膜的组成、性质及适用范围

Tab.1 Composition, nature and application scope of atmospheric particulate matter sampling membrane

滤膜种类	组成及性质	适用范围
Teflon	碳基材质,表面呈白色、接近透明;光的漫射或透射最少,颗粒物捕集效率高;不易分割,在高于60℃时融化;气流阻力大;空白值低。	适用于进行质量分析以及进行无机元素分析(ICP、XRF等),不适用于碳组分分析
尼龙(Nylon)	聚酰胺有机材质,表面为白色、不透明;漫射透光,在高于60℃时融化,气流阻力大;对HNO ₃ 吸收效率高,空白膜质量小。	适用于进行无机元素(ICP等)分析
石英纤维滤膜	石英基质,表面为白色、不透明;浸透射光,颗粒物捕集效率高;边脆、软、易剥落,熔点大于900℃,气流阻力中等;对离子的空白值低。	适用于含碳组分的分析,不适用于无机元素分析
玻璃纤维滤膜	硼硅酸玻璃纤维基质,表面为白色、不透明;流速快,耐高温;价格便宜;空白膜质量大。	适用于重量分析,不适用于元素分析

2.2 样品预处理技术

XRF、OC/EC等少数分析方法可对颗粒物滤膜样品进行直接测定,无需预处理。其他大多数方法测

定颗粒物中的化学组分时,需对样品进行预处理。样品的预处理是非常关键的一步,样品预处理技术主要可分为消解法和提取法。

2.2.1 消解法 消解法适用于颗粒物中无机组分的分析,常用在ICP-MS和AAS测试前的样品处理中。常用的消解法包括酸消解法、灰化法、微波消解法等^[6]。酸消解法是指采用硝酸、硫酸、高氯酸等混酸溶液对样品进行消解。灰化法是利用高温除去样品中的有机物,剩余的灰分用酸溶解。微波消解法是一种利用微波为能量对样品进行消解的新技术,该法适于处理大批量样品的处理,目前微波消解法常用在滤膜、土壤、粉煤灰、植物样品、血液等样品的前处理中。

2.2.2 提取法 提取法适用于颗粒物中溶解性组分及有机组分的分析,常用在GC、GC-MS和IC等测试前的样品处理中。常见的提取法包括振荡提取法、真空升华法、索式提取法、超声提取法等^[7]。振荡提取法是一种常见的提取方法,是将样本混合均匀,大幅度加大液体的流动性,从而提高提取效率;真空升华法是在真空的条件下,将固体样品变成气体的一种方法,由于该法是在低温下进行,所以分离过程不会破坏材料分子结构;索式提取法是从固体物质中萃取化合物的一种方法,是一种经典方法,提取效率高;超声提取法是采用超声波辅助溶剂进行提取,声波产生高速、强烈的空化效应、机械效应和热效应等加速样品内有效物质的释放、扩散和溶解,具有操作方便、溶剂用量少、提取效率高等优点。

2.3 离线分析技术

2.3.1 AAS法 AAS法操作简便、快速、抗干扰能力强,是测定金属元素的常用方法。AAS由光源、原子化系统、光学系统和检测系统等组成,其中原子化系统在整个装置中具有至关重要的作用,原子化效率的高低直接影响到测量的准确度和灵敏度。JOSEPH等^[8]采用电热原子吸收光谱法(ETAAS),分析了大气颗粒物中的Al、Cu、Fe、Mn、Cr、Se、As、Pb、Ni、Zn和Cd等11种无机元素,并解析了其来源。李卉颖等^[9]利用AAS法分析了大气颗粒物PM_{2.5}中Cd和Pb的含量。但AAS一次进样只能测试一个元素,不能适应大气颗粒物中多组分同时分析的需要。

2.3.2 ICP-MS法 ICP-MS的检测限低、线性范围宽、干扰少,分析精密度高、分析速度快、稳定性良好、基体影响小、自吸现象少,且可同时测试多种金属元素,特别适合痕量金属元素的分析。该技术现已被广泛地应用于环境、半导体、医学、生物、冶金、石油、核材料分析等领域。ICP-MS法不仅可以取代传统的无机分析技术如电感耦合等离子体光谱、石墨炉原子吸收光谱等技术,还可进行定性、半定量、定量分析及同位素比值的准确测量,还能与其他技术如高效液相色谱(HPLC)、IC等联用进行元素的形态、分布特性等的分析^[10]。刘景泰等^[11]总结了近几年HPLC-ICP/MS在环境有机汞中的分析应用,并指出了HPLC-ICP/MS在环境分析应用中的前景。TAMAS等^[12]采用ICP-MS法测出了土耳其空气中PM_{2.5}的Bi、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Ca、Li、Mn、Mo、Ni、Pb、Pt、Rb、Sb、Sn、Te、Tl、U、V、Zn等痕量金属元素。

2.3.3 XRF法 XRF检测速度快,可实现无损分析,测试后的样品可继续使用,特别适合多种无机元素的同时测定,在环境监测中广泛应用。XRF法适于分析重元素,对C、N等轻元素的灵敏度不高,而且容易受共存元素干扰和叠加峰的影响^[13]。ANNA等^[14]采用XRF和IC法对室内外空气质量进行了研究,发现对人体身体健康影响最大的原因是室外空气中的PM_{2.5}和亚微米细颗粒物(PM₁)。MARIANA等^[15]分析了阿根廷某城市的PM_{2.5}污染源情况,利用XRF进行定量分析,确定了交通源、生物质燃烧、矿物粉尘和工厂排放的烟尘等4种污染源,该结果为阿根廷治理雾霾提供了依据。

2.3.4 IC法 IC法快速方便,灵敏度高,选择性好,一次进样可同时分析多种离子,在环境分析中广泛应用^[16]。张宁等^[17]早在1992年就开始将IC法应用于气溶胶样品中水溶性离子的分析,获得了甘肃陇南地区大气颗粒物中的水溶性阴、阳离子的化学组分和分布特征。刘庆阳等^[18]采用IC法分析了北京城郊冬季一次空气重污染过程颗粒物中的水溶性离子污染特征,发现SO₄²⁻、NO₃⁻的浓度高于正常水平,并且形成了二次气溶胶,进一步加重了北京冬季雾霾。LIU等^[19]采用IC法获得了武汉经济技术开发区大气PM_{2.5}中SO₄²⁻、NO₃⁻、F⁻、Cl⁻等水溶性离子的污染特征,并根据SO₄²⁻/NO₃⁻的比值初步探讨了大气PM_{2.5}的来源。

2.3.5 GC-MS法 GC-MS是GC与MS一体化的装置,可同时完成定性和定量测试,GC-MS法广泛用于有机物的测试。刁春娜等^[20]采用GC-MS测定了乌鲁木齐市新市区中的大气气溶胶样品中的16种多环芳烃的含量。WEI等^[21]采用超声提取的方法预处理了样品,利用GC-MS法分别获得了抚顺市及青

岛市大气颗粒物中多环芳烃的化学组分及污染程度。

2.3.6 TOR/TOT法 TOR/TOT用于含碳组分的分析,根据所利用的光学原理不同,可分为热光反射法(TOR)及热光透射法(TOT)。目前市场上的TOR/TOT主要有美国Sunset公司研制的颗粒物碳质组分分析仪和美国沙漠所研制的DRI Model 2001A型OC/EC分析仪,可对环境(及室内)空气质量进行监测和研究、污染源样品研究,水及各类沉积物中有机碳和元素碳含量的监测和研究,特别适用于颗粒物含碳组分的来源分析。李杏茹等^[22]利用美国沙漠研究所的TOR/TOT,对北京奥运会期间大气颗粒物中元素碳和有机碳进行了分析,结果表明北京市大气颗粒物中的主要成分是碳气溶胶,通过分析OC和EC的比值得出了北京大气颗粒物的源解析。FENG等^[23]采用美国Sunset公司研制的颗粒物碳质组分分析仪分析了上海市春节期间PM_{2.5}的变化情况,发现OC/EC的在春节期间的浓度较高,为上海政府制定大气污染防治计划奠定了基础。

3 大气颗粒物化学组分的在线分析技术进展

大气颗粒物化学组分的在线分析技术是指采样和样品分析是同时进行的,在采样过程中进行实时监测分析。目前,用于颗粒物组分的在线分析方法主要包括水溶性离子组分在线分析、OC/EC在线分析、化学组分在线分析、颗粒物质量浓度在线分析、颗粒物质量浓度在线监测。

3.1 水溶性离子组分在线分析

水溶性离子组分在线分析系统主要是将蒸汽喷射大气颗粒物捕集装置连续或准连续收集液化后的样品,采用阴、阳离子色谱仪进行水溶性离子组分的在线分析,该分析方法实现了快速、准确、连续分析颗粒物中无机离子的浓度^[24]。中科院王跃思课题组自主研发了大气细颗粒物快速捕集系统(RCFP),它将细颗粒物迅速收集到水溶液中,通过蠕动泵将水溶液送至与之耦合的IC进行定量分析,建立RCFP-IC集成系统,并已成功应用于北京秋冬季重污染过程追踪及大气氧化率研究^[25]。程萌田等^[26]利用RCFP-IC系统对北京市春季大气颗粒物PM_{2.5}中的Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺等4种污染型水溶性离子浓度进行了连续监测,并结合同期气象要素的变化,探讨了污染过程形成的原因。由于不同离子对气象条件变化的敏感性不同,RCFP-IC集成系统对大气中水溶性无机离子浓度的定量效果比离线分析IC中结果更为准确。

3.2 OC/EC在线分析

OC/EC同时在线监测主要采用光热法。OC/EC在线分析仪用恒定的流速把待测颗粒物采集到石英滤膜上,承载颗粒物样品的石英滤膜首先在纯He的非氧化环境中逐级升温,致使OC被加热挥发(该过程中也有部分OC被炭化,即热解碳);此后样品又在He/O₂混合气环境中逐级升温,该过程中EC被氧化分解为气态氧化物^[27]。上述两个步骤中所产生的分解产物都在氧化炉中被氧化为CO₂,然后由非色散红外检测器(NDIR)定量检测CO₂。胡敏等^[28]比较了膜采样离线分析与在线分析技术对大气细粒子中OC/EC的测定结果,结果显示在膜采样离线分析中,石英膜吸附了一些挥发性有机物(VOCs),导致了测量结果的正误差;而在线分析仪器采用平行板有机物扩散吸收管,去除了大部分的VOCs,消除了VOCs吸附后带来的正误差,由于平行板有机物扩散吸收管去除VOCs后,影响了半挥发性有机物的气-固平衡,导致半挥发性有机物更容易挥发而造成了负误差。影响OC和EC测定的不确定因素有很多,即使是相同的样品,采用不同的方法测试,得到的结果也不尽相同。由此可见,准确测定大气颗粒物OC和EC需要对采样和分析过程严格控制,对在线和离线的测定方法进行比较,减小误差。

3.3 化学组分在线分析

化学组分在线分析主要利用在线质谱仪(AMS)实现分析,AMS是实现细颗粒物多种化学组分综合在线监测的有力手段。AMS系统可以提供细颗粒物化学组分及其质量粒径谱分布^[29]。ZHANG等^[30]利用AMS直接、实时在线观测了新粒子生成时超细粒颗粒物的化学组成。江琪等^[31]应用颗粒物化学组分监测仪(ACSM),对2012年9月北京市PM₁₀组分进行了观测研究,并为快速得到颗粒物源解析奠定了基础。

3.4 颗粒物质量浓度在线监测

颗粒物质量浓度在线监测技术主要包括微振荡天平法(TEOM法)、 β 射线法、光散射法^[32]。TEOM法的测量原理是由于颗粒物的增加导致石英振子的振动频率降低,从而显示出质量浓度值。 β 射线吸收式测量仪是根据捕集在滤纸上的颗粒物对 β 射线吸收值的增加,当能量恒定时, β 射线的吸收量与颗粒质量成正比,从而实现对颗粒物质量浓度的测定。光散射法测量质量浓度是建立在微粒的散射理论基础上的,光通过颗粒物时,对于数量级与使用光波长相等或较大的颗粒,光散射是光能衰减的主要形式,可用于测试 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 等^[33]。法国ESA(Environment S.A)公司生产的 β 射线测尘仪,采用了 β 射线法和光散射法2种原理联合,可实现对颗粒物质量浓度的在线测量。美国赛默飞公司生产的颗粒物同步混合监测仪,也采用了 β 射线法和光散射法2种原理联合,可实现颗粒物质量浓度的在线测量,该颗粒物同步混合监测仪在线监测 $PM_{2.5}$ 性能通过了美国EPA认证。解淑艳等^[34]对 β 射线法和TEOM法进行了对比分析,TEOM监测仪的采样膜一直保持在50℃,这种持续的高温会使硝酸铵等一些半挥发性的颗粒物挥发而导致测量结果偏低,使得TEOM法较 β 射线法的测量结果偏低,而配置有膜动态测量系统(FDMS)的TEOM-FDMS仪器能准确测量在测量过程中挥发掉的颗粒物,使最终的数据得到有效补偿,减小了误差,为更好地监测 $PM_{2.5}$ 提供了方向。欧阳松华^[35]分析了国内外 β 射线法和微振荡天平法在颗粒物在线监测中应用情况,得出的结论是 $PM_{2.5}$ 在线监测需要经过大量手工经典方法数据作为比对和校验数据,才能在当地给出有效而高质量的 $PM_{2.5}$ 监测数据。因此,环保工作者在颗粒物质量浓度在线监测方面还有很多工作要做。

3.5 单颗粒理化特性在线监测

单颗粒理化特性在线监测主要采用单颗粒飞行时间质谱仪(TOF),它是利用空气动力学透镜作为颗粒物接口,利用双光束测径原理进行单颗粒气溶胶计数,利用飞行时间质谱原理进行化学成分分子量鉴定,利用自适应共振-2A法进行颗粒物分类,从而实现了单颗粒气溶胶化学成分和粒径的同步检测^[36]。美国DMT公司生产的单颗粒黑碳光度计可在线测量细颗粒物中碳黑质量浓度及其粒径分布,该仪器是利用激光诱导的白炽光来定量单个气溶胶颗粒的黑碳含量,具有灵敏度高、响应速度快和对黑碳选择性强等优点。

4 结语

目前,大气颗粒物化学组分离线分析技术已经较为成熟,可满足对颗粒物中无机元素、水溶性离子、有机组分、含碳组分的准确测定,这些离线分析测试得到的数据为在线分析技术更好地发展奠定了基础。由于大气颗粒物化学组分的复杂性和浓度的时空分布不均匀性,要求分析方法具有较低的检测限和较高的时间分辨率,在线分析方法可实时获得颗粒物的组成信息,且可以避免离线采样中滤膜收集保存、前处理以及其他步骤中可能存在的一些误差。因此,发展时间分辨率高、检测限低、选择性好、便携式、自动化、信息化的在线仪器是当前环境颗粒物分析领域追求的目标。随着大气环境保护的发展要求,将来应加强对大气颗粒物化学组分在线分析方法标准的制订以及拓展在线分析方法与源成分谱的联用,以便实时、快速、准确得到大气颗粒物的时空变化数据,为治理雾霾提供理论依据。

参考文献(References)

- [1] 姜郡亭,刘琼玉.大气细颗粒物源解析技术研究进展[J].江汉大学学报:自然科学版,2013,41(6):21-26.
- [2] KIRK R B, KRISTEN M F. A nonlinear regression model estimating single source concentrations of primary and secondarily formed $PM_{2.5}$ [J]. Atmospheric Environment, 2011, 45: 3758-3767.
- [3] 米铁,余新明.武汉沌口地区 PM_{10} 及 $PM_{2.5}$ 化学组分分析[J].江汉大学学报:自然科学版,2012,40(6):29-33.
- [4] 刘永春,贺泓.大气颗粒物化学组分分析[J].化学进展,2007,19(10):1620-1631.
- [5] US EPA. Particulate matter ($PM_{2.5}$) speciation guidance document (Final draft)[EB/OL]. Available at <http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/spec/specfinl.pdf>, 1999.
- [6] 曹磊,任妍冰,姚远.微波消解ICP-MS法同时测定大气颗粒物中多种痕量元素[J].环境监测管理与技术,2012,24(4):52-55.
- [7] 玉苏甫江·阿不都克然木,刀谱,袁懋,等.大气颗粒物中可溶性酸性成分分析前处理方法的研究[J].广东化工,

- 2013, 40(17): 56–57.
- [8] JOSEPH P, JOHN M, ROLF Z, et al. Multielement electrothermal AAS Determination of 11 marker elements in fine ambient aerosol slurry samples collected with SEAS [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 538: 303–312.
- [9] 李卉颖, 李昕馨. 原子吸收光谱法测 PM_{2.5} 中的镉和铅[J]. *沈阳大学学报: 自然科学版*, 2014, 26(1): 38–41.
- [10] 栗永阳, 李志明, 周国庆, 等. ICP-MS 在线定量分析气溶胶粒子的研究技术[J]. *分析测试学报*, 2009, 28(4): 436–439.
- [11] 刘景泰, 王炜. HPLC-ICP/MS 联用技术在环境有机汞中的分析应用[J]. *环境监测管理与技术*, 2013, 25(3): 58–61.
- [12] TAMAS S, VICTOR G M, ASH B, et al. Chemical characterization of PM_{2.5} fractions of urban aerosol collected in Budapest [J]. *Microbial Chemical Journal*, 2013, 107: 86–94.
- [13] FERNANDA S, REMI L, HEITOR E. Atmospheric total suspended particulate trace element identification by XRF at Ilha Grande, State of Rio De Janeiro, Brazil [J]. *Water Air Soil Pollution*, 2011, 214: 525–538.
- [14] ANNA J B, AGNIESZKA K, ANDREW B, et al. Composition of PM_{2.5} and PM₁ on high and low pollution event days and its relation to indoor air quality in a home for the elderly [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 490: 134–143.
- [15] MARIANA A, MARIA L, LOPEZ S C, et al. Assessment of fine and sub-micrometer aerosols at an urban environment of Argentina [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 92: 522–532.
- [16] YU H, ZHOU S, GAO W, et al. A simple method for determination of homologue imidazolium cations in ionic liquids using IC with direct conductivity detection [J]. *Chromatographia*, 2010, 72(3/4): 225–230.
- [17] 张宁, 吴仁铭. 兰州市大气颗粒物中水溶性离子研究[J]. *环境化学*, 1994, 13(5): 453–459.
- [18] 刘庆阳, 刘艳菊, 杨峥, 等. 北京城郊一次大气重污染过程颗粒物的污染特征[J]. *环境科学学报*, 2014, 34(1): 12–18.
- [19] LIU Q Y, JIANG J T, LIU R Q, et al. Characterization of Water-soluble anions of PM_{2.5} aerosols in Wuhan Economic and Technological Development Zone, China [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 864–867: 1644–1647.
- [20] 刁春娜, 高利军, 李刚, 等. 乌鲁木齐市新市区大气溶胶中多环芳烃的 GC/MS 分析[J]. *中国环境监测*, 2005, 21(5): 45–48.
- [21] WEI S L, HUANG B, LIU M, et al. Characterization of PM_{2.5}-bound nitrated and oxygenated PAHs in two industrial sites of south China [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 109–110: 76–83.
- [22] 李杏茹, 郭雪清, 王跃思, 等. 2008 年奥运会期间北京不同粒径大气颗粒物中元素碳与有机碳的变化特征[J]. *环境科学*, 2011, 32(2): 313–318.
- [23] FENG J L, SUN P, HU X L, et al. The chemical composition and sources of PM_{2.5} during the 2009 Chinese New Year's holiday in Shanghai [J]. *Atmospheric Research*, 2012, 118: 435–444.
- [24] 王超. 香港 PM_{2.5} 水溶性离子的在线监测仪器评估及理化特征分析[D]. 济南: 山东大学, 2012.
- [25] 温天雪, 王跃思, 张士昱, 等. 大气颗粒物中可溶性离子在线分析方法的建立与应用[J]. *环境化学*, 2005, 24(1): 104–105.
- [26] 程萌田, 金鑫, 王跃思, 等. 北京冬季一次重污染过程 PM_{2.5} 中水溶性无机盐的变化特征[J]. *环境化学*, 2012, 31(6): 783–790.
- [27] CASIMIRO P, MARIO C, ROY M, et al. OC/EC ration observations in Europe: Re-thinking the apportionment between primary and secondary organic carbon [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45: 6121–6132.
- [28] 胡敏, 邓志强, 王轶, 等. 膜采样离线分析与在线测定大气细粒子中元素碳和有机碳的比较[J]. *环境科学*, 2008, 29(12): 3297–3303.
- [29] ZHANG Q, JOSE L, MANJUAL R, et al. Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 401: 3045–3067.
- [30] ZHANG Q, STANIER C O, CANAGARATNA M R, et al. Insight into the chemistry of new particle formation and growth events in Pittsburgh based on aerosol mass spectrometry [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, 38: 4797–4809.
- [31] 江琪, 孙叶乐, 王自发, 等. 应用颗粒物化学组分监测仪 (ACSM) 实时在线测定致霾细粒子无机和有机组分[J]. *科学通报*, 2013, 58(36): 3818–3828.
- [32] 岳珂利, 周炎, 钟流举, 等. 大气颗粒物理化特性在线监测技术[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(5): 64–69.
- [33] 邓芙蓉, 王欣, 吴少伟, 等. 三种空气颗粒物监测仪监测结果比较研究[J]. *环境与健康杂志*, 2009, 26(6): 504–506.
- [34] 解淑艳, 王晓彦, 潘本锋, 等. 环境空气中 PM_{2.5} 自动监测方法比较及应用[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(2): 150–155.
- [35] 欧阳松华. PM_{2.5} 在线监测技术概述[J]. *中国环保产业*, 2012(4): 8–13.
- [36] BI X H, ZHANG G H, LI L, et al. Mixing state of biomass burning particles by single particle aerosol mass spectrometer in the urban area of PRD, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(20): 3447–3453.