

大气颗粒物中碳官能团组分的 NEXAFS 分析

范雪波^{1,2} 林俊¹ 刘卫¹ 王广华¹ 姚剑¹
曾友石¹ 黄豫^{1,3} 赵屹东⁴ 郭智¹ 李燕¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2 (北京市气象局大气探测技术保障中心 北京 100089)

3 (南华大学核科学技术学院 衡阳 421001)

4 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 2010年1月14日及10月16–17日,在位于上海西北郊的上海应用物理研究所分粒径采集了大气颗粒物,并于2010年10月19–21日进行了采集样品和三种标准物质(草酸、蔗糖、石墨)的X射线近边吸收精细结构(NEXAFS)谱分析。发现在不同粒径及不同时间段(如昼、夜)的新采集的大气颗粒物中的C(1s) NEXAFS谱存在明显差异,主要表现在羧基-COOH及碳酸盐类/羰基C=O基团成分的不同;然而在1月14日不同时间段采集并在冰箱中保存了9个月的分粒径的大气颗粒物样品的C(1s) NEXAFS谱中却无此差异,表明在样品的存贮过程中可能存在含碳物质的衰减和再平衡反应。

关键词 大气颗粒物, 碳官能团, NEXAFS, 粒径特征

中图分类号 X513, TG115.22+2

大气颗粒物中含有1000多种有机物^[1],它们对人体健康和环境有不同程度的危害^[2–5]。为减少和消除大气颗粒物中有机污染物,有必要对有机污染物进行分类,这样就有如何鉴别、区分大气颗粒物中的有机污染物的问题。按碳官能团种类进行分类,可简化有机物分类,也有助于聚类分析。此外,研究大气颗粒物中碳官能团组分的特征,有助于判断其可能的污染来源,并了解大气颗粒物从排放源到大气迁移过程中所发生的化学反应,这对于评价空气质量及制定相应措施均有重要意义。

X射线近边吸收光谱学(NEXAFS)通过X射线吸收边至高能侧吸收系数的振荡,反映吸收原子的近邻原子结构和电子结构信息,从而进行环境样品中C、N、O等元素的研究^[6,7]。与透射电子显微镜-电子能耗光谱学(TEM-EELS)相比,C(1s) NEXAFS具有初级电子能量低、不易造成辐射损伤(不易引起含碳组分损耗)、可分析碳组分的表面官能团等特点^[8]。大气颗粒物的C(1s) NEXAFS研究,屡有报道。Braun等^[9]比较了内燃机尾气颗粒物(DPM)和城市颗粒物标准参考样品(SRMs),发现燃料组成和发动机负载条件的差异可导致DPM结构的显著改变,且DPM的C(1s) NEXAFS谱线明显不同于城市颗粒物

碳官能团组分;Braun等^[10]发现木柴燃烧颗粒物仅含有少量石墨特征的羧基、羟基官能团,而DPM则由半石墨化性质的固核及可溶性有机物组成(主要是羧基官能团);Maria等^[11]开展了有机气溶胶增长机制和辐射压迫效应的研究。

本文用C(1s) NEXAFS技术分析草酸、蔗糖、石墨等标样以及在上海嘉定区采集的大气颗粒物样品中的碳官能团组分,得到了标样的特征峰谱线及大气颗粒物样品中碳官能团组分的粒径特征。

1 样品采集

大气颗粒物样品采样点在中科院上海应用物理研究所102楼楼顶(121.24°E, 31.4°N),此处位于上海市中心西北约30 km,吴淞重工业区以西约20 km,离地高度约18 m,周围地势开阔,绿化覆盖率高,无高大建筑物和大型工矿企业。采样期间,用小型气象站(Davis, 美国)同步监测温度与相对湿度数据,用能见度仪(中科院安徽光机所)获取能见度数据,采样日期及对应天气状况见表1。

使用电称低压冲击仪(ELPI)(Dekati, 芬兰)分级采集大气颗粒物,抽气速率为10 L/min, 1–12

中科院知识创新工程重要方向项目(批准号:KJ9X-3SYW-N3),国家自然科学基金资助项目(批准号:10775174),国家自然科学基金青年科学基金(批准号:11005144),上海市科委基础研究重点项目(批准号:10JC1417200)资助

第一作者:范雪波,男,1985年出生,2011年于中科院上海应用物理研究所获硕士学位,研究领域为大气科学

通讯作者:刘卫 liuwei@sinap.ac.cn

收稿日期:2011-07-15,修回日期:2011-09-10

级大气颗粒物的粒径中值范围(D50)分别为 0.03、0.06、0.11、0.17、0.26、0.40、0.65、1.00、1.60、2.50、4.40 和 6.80 μm ^[12]。但 ELPI 在粗颗粒段采集误差较大^[13]，本研究仅对前 10 级颗粒物样品作分析。采样前对系统进行超声清洗并检测气密性，

采样铝膜在 450℃ 马弗炉中烘烤 6 h 以去除可能存在的挥发性碳或吸附碳。将采样样品膜密封于洁净的有盖培养皿中，-18℃ 保存。实验所用标样有：美国草酸标样(SRM 4990C, NIST)，我国标准物质中心的蔗糖标准(BW4043)与高纯石墨粉(ker-85)。

表 1 采样期间天气状况(2010 年 1 月和 10 月)
Table 1 Weather conditions during the sampling days in 2010

采样日期 Sampling date	温度 Temperature / °C	相对湿度 Relative humidity / %	能见度均值及范围 Visibility (mean and range) / km
Jan.14	06:00–09:00	-2.7~ -1.4	36–45
	10:30–13:30	-4.0~ -2.7	41–55
	15:30–19:30	-4.8~ -3.9	56–63
	20:30–00:30	-2.4~ -5.5	36–58
Oct.16–17	17:30–05:30	9.7~18.8	38–74
	06:00–18:00	12.4~18.9	34–71
Oct.17–18	19:00–19:00	11.1~18.7	44–79

2 实验分析

X光穿透力强，且各种目标原子光谱的吸收区域重叠性不高。同步辐射光源提供的X光束强度高且波长连续可调，可在目标原子束缚电子的激发能量范围内进行扫描，壳层电子吸收光子，可得到有陡直的上升的吸收光谱。信号由吸收原子周围的近程结构决定，可以提供电子结构和几何结构信息，与长程有序无关。NEXAFS可分成两段：吸收边前区约10 eV到吸收边后约8 eV为吸收边或边前结构，也称低能XANES；从吸收边后约8–50 eV或更高处称XANES^[14]。低能XANES由电子结构(价电子分布)决定，形成分离的尖锐吸收主峰及肩峰，而边后约8–50 eV的XANES主要由相邻原子的分布结构造成，特点是连续的强振荡。本文的C(1s) NEXAFS分析即是利用低能XANES段来区分碳官能团组分。

进行C(1s) NEXAFS分析，须对样品及滤膜选取、萃取剂选择等作必要考虑^[8]：为减少大气对X

射线的吸收，光束线在高真空中运行，须用不易挥发的样品；聚合物碳素会产生严重干扰背景信号并因介电性而产生电荷累积效应，聚碳酸酯膜和纤维素膜不适用；对于非导电滤膜采集的样品，一般用丙酮、甲醇、去离子水等超声提取，滴至洁净的金或铝表面，待溶剂蒸发后测量；研究孢子和花粉等时，应注意辐射损伤。碳的近边能量在280–300 eV，大多数碳官能团的1s→ π^* 跃迁能量在284–291 eV，1s→ σ^* 跃迁在293 eV以上，其 π 峰位和 σ 峰位的比率也常被用作样品结晶化程度的半定量研究。对于不同的碳官能团组分，表2列出了相应的谐振峰值能量和电子跃迁^[11,15–21]。环境中各类有机分子的电子跃迁等官能团化学的具体介绍，可参见Myneni的化学手册^[22]。在本研究中，石墨标样直接填充压紧于样品池中；蔗糖及草酸标样则先溶于去离子水再滴在洁净铝膜上自然晾干，同采集有大气颗粒物样品的铝膜一样，用导电胶固定在镀金样品托上。

表 2 碳官能团组分对应的峰值能量及电子跃迁
Table 2 Assignment of NEXAFS peak positions and molecular species

碳官能团 Carbon functional groups	Energy / eV	Transitions
醌类 C=O, 质子化/烷基取代芳香烃 Quinones C=O, Protonated/alkyl-substituted aromatics	283.7–284.3	1s- π^*
芳香烃 C=C, C=H Aromatic C=C and C=H	284.9–285.5	1s- π^*
酚类 C-OH, 酮类 C=O Phenolic C-OH, Ketones C=O	286.5–287.2	1s- π^*
脂肪烃类, 烷基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ Aliphatic hydrocarbons, Alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	287.1–287.8	1s-3p/ σ^*
氨基-羰基(肽类)C=O Amino-carbonyl (peptide) C=O	288.2	1s- π^*
羧基 C=O Carboxyl C=O	287.7–288.8	1s- π^*
C-OH, 乙醇, 胺基 C-N C-OH, Ethanol, Amino C-N	289.3–289.5	1s-3p/ σ^*
碳酸盐类, 羰基 C=O Carbonate, Carbonyl C=O	290.2–290.5	1s- π^*
“石墨性”C=C Graphite C=C	292	1s- σ^*

先在上海光源(SSRF)的BL08U软X射线谱学显微光束线站^[23]进行了实验探索, 测量则于2010年10月19–21日在北京同步辐射装置(BSRF)的4B7B软X射线实验站上进行^[24]。BSRF-4B7B光束线是由储存环的4B7偏转磁铁引出, 储存环电子能量为2.5 GeV, 流强为150–250 mA。光束线采用可变包含角的Monk-Gillieson型单色器结构, 一块800 L/mm的变间距平面光栅覆盖50–1700 eV的能谱范围。加上高次谐波抑制镜系统, 全程高次谐波成分与基波比例小于1%。C、N、O的K边附近能量分辨本领可达3000 eV 。线站样品处光源参数为: 能量范围, 50–1700 eV; 能量分辨($E/\Delta E$), ~ 1000 ; 光通量(Photons/s), $\sim 10^{10}$ @ Fe L边; 光斑尺寸(H $\times$ V), 导电样品为1 mm $\times$ 0.1 mm, 不导电样品为4 mm $\times$ 2 mm; 测量方法为全电子产额模式(Total Electron Yield, TEY)。样品托镀金, 增强导电性。线站样品室装置如图1所示。

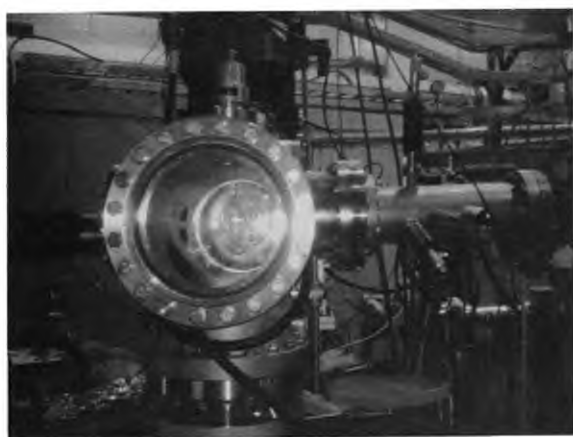


图1 BSRF-4B7B软X射线实验线站样品室
Fig.1 The sample chamber of 4B7B soft X-ray experimental station at BSRF.

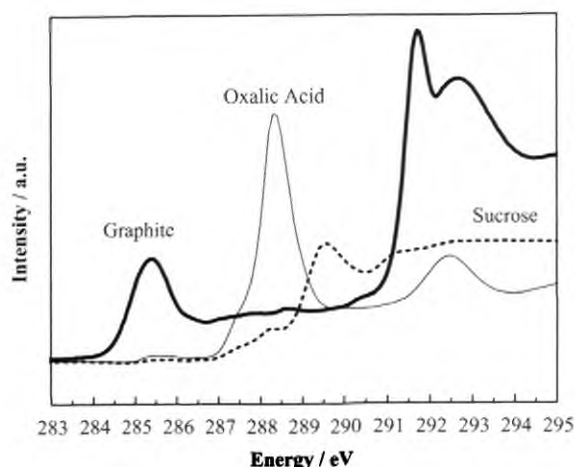


图2 草酸、蔗糖及石墨标样的近C(1s) NEXAFS谱线
Fig.2 C(1s) NEXAFS spectra of oxalic acid, sucrose and graphite.

3 结果与讨论

3.1 标样的官能团特征

C(1s) NEXAFS谱分析用IFEFFIT软件的Athena组块进行^[25], 经自吸收效应校正、背景扣除及归一化处理后, 得到草酸、蔗糖及石墨等标样(图2)以及不同粒径大气颗粒物的C(1s) NEXAFS谱线。

由图2, 草酸和蔗糖标样分别在288.3和289.4 eV有明显峰位, 分别为草酸中-COOH和蔗糖中C-OH官能团; 石墨在285.2 eV及292 eV的特征峰与文献^[10]一致。表明本实验方案可有效区分特征官能团。

3.2 大气颗粒物中碳官能团的分布

图3–5是不同时间段的上海市郊嘉定区大气颗粒物的碳官能团分布。图3是24 h内不同粒径大气颗粒物样品中碳官能团组分的C(1s) NEXAFS谱线, 它们的区别较为明显: 1–4级粒径段(中值粒径0.03、0.06、0.11和0.17 μm)和7–10级粒径段(中值粒径0.65、1.00、1.60和2.50 μm)的大气颗粒物样品中, 在288.2–288.6 eV及290.2–290.6 eV有着明显峰位, 表明其较为主要的成分是羧基-COOH及碳酸盐类/羰基C=O基团。5–6级粒径段(中值粒径0.26、0.40 μm)的大气颗粒物样品, 在287.1–287.8 eV及288.2–288.6 eV组分含量相近, 故谱线较为平滑, 表明其主要成分为脂肪烃类烷基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 及羧基-COOH。C(1s) NEXAFS谱中C=C键的吸收峰, 表明大气颗粒物样品中含有石化燃料不完全燃烧产物多环芳烃和石墨碳。图3的C=C键的峰强很弱, -COOH键的峰强较大, 表明在大气输运过程中有机物被颗粒物样品表面吸附并被氧化^[11]。此次分析的1–10级样品中, 大气颗粒物样品中碳官能团组分呈现出在较小粒径段与较大粒径段相似, 而中间粒径段特征不同的特点, 其具体成因还有待研究。

图4(a)为白天(2010年10月17日6:00–18:00)的不同粒径段大气颗粒物样品的C(1s) NEXAFS谱, 谱线也有较为明显的区别, 图4(a)第5、6级粒径段(中值粒径0.40、0.65 μm)颗粒物中的碳酸盐类/羰基C=O基团成分较图3突出。图4(b)为夜间(2010年10月16日17:30–17日05:30)不同粒径段大气颗粒物样品的C(1s) NEXAFS谱线中, 与图4(a)比较, 图4(b)第1–9级粒径段(中值粒径0.03、0.06、0.11、0.17、0.26、0.40、0.65、1.00和1.60 μm)颗粒物中均有明显的碳酸盐类/羰基C=O基团成分, 这可能与夜间低温高湿的气象条件下, 颗粒物的成盐反应加剧有关。

图5为2010年01月14日四个时间段中不同粒径段大气颗粒物样品中碳官能团组分的C(1s) NEXAFS谱。四时间段中不同粒径段大气颗粒物的谱线均趋于相似, 仅有284.9–285.5 eV的芳香烃C=C、C=H和287.7–288.8 eV的羧基C=O, 碳官能团似乎没有时间依存性。这一结果与大气颗粒物中碳官能团的昼夜有别(图4)相矛盾, 但是图5所用样品采集后仅隔2天便作分析, 图4所用样品则经长达9个月的低温冷藏。由此可见, 样品保存过久, 成分挥发或反应等可能会导致碳组分发生变化。Chen等^[26]认为样品在冷冻保存期间可能发生碳组分衰减和再平衡反应。这一现象的具体原因还有待相关实验的进一步验证。

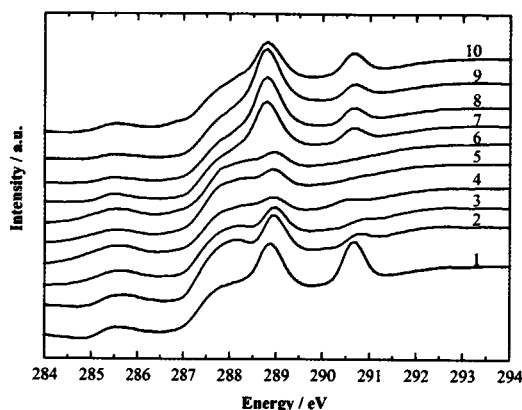


图3 2010年10月17–18日24 h采集的不同粒径大气颗粒物的C(1s) NEXAFS谱

Fig.3 C(1s) NEXAFS spectra of airborne particles in size ranges 1–10, collected in 24 h on Oct. 17–18, 2010)

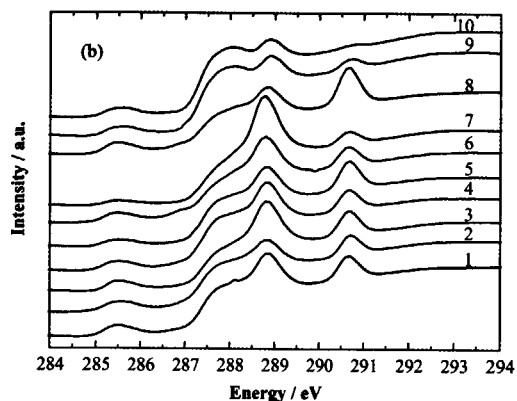
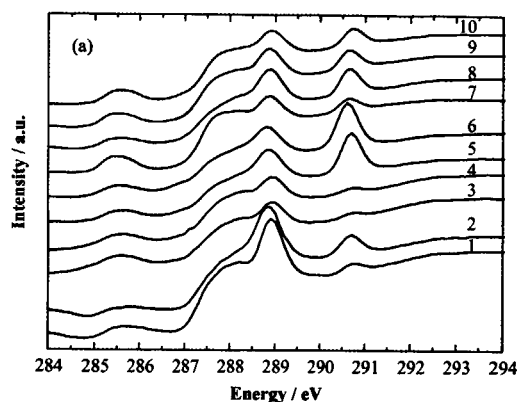


图4 2010年10月不同粒径大气颗粒物C(1s) NEXAFS谱的昼夜分布. (a)昼, 17日06:00–18:00; (b)夜, 16日17:30–17日05:30.

Fig.4 C(1s) NEXAFS spectra of airborne particles in size ranges 1–10 collected in (a) day time (06:00–18:00, Oct. 17) and (b) at night (17:30/Oct.16 to 05:30/Oct.17)

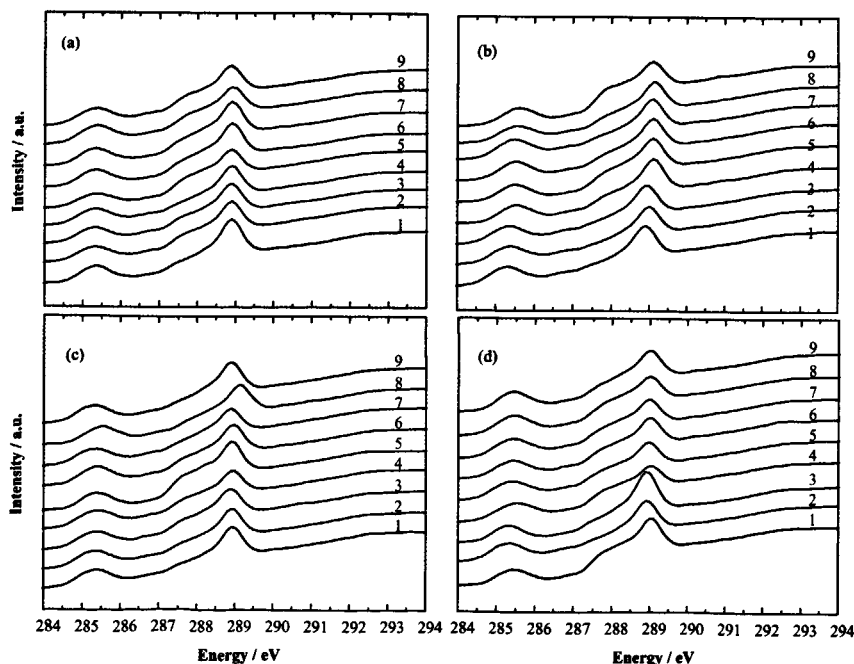


图5 2010年01月14日不同时间段采样的不同粒径大气颗粒物的C(1s) NEXAFS谱(2010年10月19–21日分析),
Fig.5 C(1s) NEXAFS spectra of airborne particles in size ranges 1–9 collected in different hours on Jan. 14, 2010 and analyzed on Oct. 19–21, 2010.

4 小结

本文测定草酸、蔗糖、石墨等标样以及不同粒径大气颗粒物含碳组分的近边吸收结构谱线。比较标样结果与国外同类结果, 表明BSRF-4B7B软X射线实验站的C(1s) NEXAFS实验结果真实可靠, 可有效区分特征官能团。分析不同粒径颗粒物中碳官能团的分布, 发现大气颗粒物的碳官能团组分存在粒径分布特征和时间依存性, 主要区别表现在羧基-COOH及碳酸盐类/羰基C=O基团成分的不同、夜间有明显的碳酸盐类/羰基C=O基团成分; 大气颗粒物样品的长时间保存会破坏其中碳官能团组分分布的实效性。

参考文献

- 1 Lim H J, Turpin B J. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta supersite experiment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36: 4489–4496
- 2 Lonati G, Ozgen S, Giugliano M. Primary and secondary carbonaceous species in PM_{2.5} samples in Milan (Italy) [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41: 4599–4610
- 3 刘新民, 邵敏, 曾立民, 等. 珠江三角洲地区气溶胶中含碳物质的研究[J]. *环境科学*, 2002, 23(增刊): 54–59
Liu X M, Shao M, Zeng L M, *et al.* Study on EC and OC compositions of ambient particles in Pearl River Delta Region[J]. *Environmental Science*, 2002, 23(Sup.): 54–59. (in Chinese)
- 4 Cao J, Lee S C, Ho K, *et al.* Spatial and seasonal variations of atmospheric organic carbon and elemental carbon in Pearl River Delta Region, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 4447–4456
- 5 唐小玲, 毕新慧, 陈颖军, 等. 不同粒径大气颗粒物中有机碳(OC) 和元素碳(EC) 的分布[J]. *环境科学研究*, 2006, 19(1): 104–108
Tang X L, Bi X H, Chen Y J, *et al.* Study on the size distribution of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in the Aerosol[J]. *Research of Environmental Science*, 2006, 19(1): 104–108 (in Chinese)
- 6 Braun A, Shan N, Huggins F E, *et al.* X-ray scattering and spectroscopy studies on diesel soot from oxygenated fuel under various engine conditions load[J]. *Carbon*, 2005, 43: 2588–2599
- 7 Braun A, Shan N, Huggins F E, *et al.* A study of diesel PM with X-ray microspectroscopy[J]. *Fuel*, 2004, 83: 997–1000
- 8 Braun A. Carbon speciation in airborne particulate matter with C(1s) NEXAFS spectroscopy[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7: 1059–1065
- 9 Braun A, Mun B S, Huggins F E, *et al.* Carbon speciation of diesel exhaust and urban particulate matter NIST standard reference materials with C(1s) NEXAFS spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41: 173–178
- 10 Braun A, Huggins F E, Kubátová A, *et al.* Toward distinguishing woodsmoke and diesel exhaust in ambient particulate matter[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42: 374–380
- 11 Maria S F, Russell L M, Gilles M K, *et al.* Organic aerosol growth mechanisms and their climate-forcing implications[J]. *Science*, 2004, 306: 1921
- 12 王铮, 华蕾, 胡月琪, 等. 北京市无组织排放源颗粒物的粒度分布[J]. *中国环境监测*, 2007, 23(2): 75–78.
Wang Z, Hua L, Hu Y Q, *et al.* Diameter distribution of particles from fugitive emission sources in Beijing [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2007, 23(2): 75–78. (in Chinese)
- 13 段菁春, 李兴华, 郝吉明. 北京市冬季大气细粒子数浓度的粒径分布特征[J]. *中国环境监测*, 2008, 24(2): 54–59
Duan J C, Li X H, Hao J M. Size distribution of fine particle number in winter in Beijing[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2008, 24(2): 54–59. (in Chinese)
- 14 马礼敦, 杨福家. 同步辐射应用概论[M]. 第二版. 上海: 复旦大学出版社, 2005: 269–280
Ma L D, Yang F J. Introduction to Synchrotron Radiation Applications[M]. Second Edition. Shanghai: Fudan University Press, 2005: 269–280. (in Chinese)
- 15 Cody G D, Ade H, Wirick S, *et al.* Determination of chemical-structural changes in vitrinite accompanying luminescence alteration using C-NEXAFS analysis[J]. *Organic Geochemistry*, 1998, 28(7-8): 441–455
- 16 Francis J T, Hitchcock A P. Inner-shell spectroscopy of p-benzoquinone, hydroquinone, and phenol: distinguishing quinoid and benzenoid structures[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1992, 96: 6598–6610
- 17 Lehmann J, Liang B Q, Solomon D, *et al.* Near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy for mapping nano-scale distribution of organic carbon forms in soils: application to black carbon particles[J]. *Global Biogeochemistry Cycles*, 2005, 19: GB1013

- 18 Benzerara K, Yoon T H, Tylicszak T, *et al.* Scanning transmission X-ray microscopy study of microbial calcification[J]. *Geobiology*, 2004, 2: 249–259
- 19 Schumacher M, Christl I, Scheinost A C, *et al.* Chemical heterogeneity of organic soil colloids investigated by scanning transmission X-ray microscopy and C-1s NEXAFS microspectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(23): 9094–9100
- 20 Benzerara K, Yoon T H, Menguy N, *et al.* Nanoscale environments associated with bioweathering of a Mg–Fe–pyroxene[J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, 102(4): 979–982
- 21 Boyce C K, Cody G D, Feser M, *et al.* Organic chemical differentiation within fossil plant cell walls detected with X-ray spectromicroscopy[J]. *Geology*, 2002, 30: 1039–1042
- 22 Myneni S C B. Soft X-ray spectroscopy and spectro-microscopy studies of organic molecules in the environment[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2002, 49: 485–579.
- 23 上海光源 (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) <http://ssrf.sinap.ac.cn/6/BL08U.htm>[2011-3-25]
- 24 北京同步辐射装置 (Beijing Synchrotron Radiation Facility, BSRF) <http://www.ihep.cas.cn/dkxzz/bsrf/facility/shiyanzhan/> [2011-3-25]
- 25 IFEFFIT software <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/> [2011-3-25]
- 26 Chen X, Hopke P K, Carter W P L. Secondary organic aerosol from ozonolysis of biogenic volatile organic compounds: chamber studies of particle and reactive oxygen species formation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(1): 276–282

Analysis of the carbon in airborne particles by NEXAFS

FAN Xuebo^{1,2} LIN Jun¹ LIU Wei¹ WANG Guanghua¹ YAO Jian¹
ZENG Youshi¹ HUANG Yu^{1,3} ZHAO Yidong⁴ GUO Zhi¹ LI Yan¹

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

²(Support Center for Atmospheric Observation Technique, Beijing Meteorological Bureau, Beijing 100089, China)

³(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China)

⁴(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Carbon chemical species in size-resolved airborne particulate matters collected on January 14 and October 16–17, 2010 at SINAP, a suburban spot in northwest Shanghai, and in three standard samples (oxalic acid, sucrose and graphite), were characterized on October 19–21, 2010 with the near-edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. The C(1s) NEXAFS spectra differ distinctly among the freshly collected particulate matters of different size ranges and different collection hours, i.e. in day time or at night. The difference is mainly the asymmetrical distribution of carboxyl -COOH, carbonate and carbonyl C=O components. However, this was not observed among the C(1s) NEXAFS spectra of particulate matters collected in different hours of January 14 and kept refrigerated for 9 months, suggesting possible decay or re-equilibrium of the carbon chemical species in the sample storage.

Key words Airborne particles, Carbon functional groups, NEXAFS, Size distribution

CLC X513, TG115.22+2