

用核分析技术研究上海市空气和水环境污染

张桂林

(中国科学院上海原子核研究所 上海 201800)

摘要 用扫描质子微探针针对上海市中心区和若干排放源的大气气溶胶单颗粒的质子激发 X 射线能谱进行了测量和形貌分析,然后用人工神经网络计算机识别技术追踪市中心区污染的来源,确定各排放源对它的贡献;用穆斯堡尔效应研究了市中心高架桥和隧道内含铁大气气溶胶颗粒的铁化学形态、尺寸和浓度,以及使用低本底放射性测量技术研究了苏州河水的 α 、 β 放射性强度。

关键词 大气气溶胶,质子微探针,穆斯堡尔效应

中图分类号 O571.33, O482.54

空气和水环境的好坏直接影响人们的健康,同时也影响经济可持续发展。上海市的环境污染相当严重,大气的可见度下降,苏州河及其支流河道的变黑发臭,由此导致儿童哮喘的发病率不断上升,肺病成为当前第二位杀手,肠道疾病也不断增加。上海市市政府于 1999 年 9 月 15 日作出了“关于加强本市环境保护和建设若干问题的决定”,争取用 15 年时间把上海建成生态城市。为配合上海的环境治理,我们利用质子扫描微探针和穆斯堡尔效应等核分析技术开展了对上海大气气溶胶和苏州河河水的研究。

1 大气污染源的追踪——环境指纹学研究

一般把空气中粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒物统称为总悬浮颗粒物(TSP),这也是上海市每天空气品质所报告的数值。但是我们知道对人体危害最严重的是其中粒径小于 $10\mu\text{m}$ (PM_{10}) 的可吸入和可吸收颗粒。我们对市中心人民公园和共和新路立交桥附近生活区中的 $\text{PM}_{2.5}$ — PM_{10} 范围的大气颗粒进行了识别,研究它的来源。我们既采集了这些地区的大气气溶胶样品,也采集了土壤扬尘、建筑扬尘、汽车尾气、燃油烟尘、燃煤烟尘和冶金工业等排放源样品。利用高灵敏度和高分辨率的扫描质子微探针(SPM)测量每个单颗粒的元素组成和形貌,然后通过人工神经网络用计算机进行自动识别,从而判别出市中心生活区中空气污染的来源。我们称此方法为环境指纹学。

1.1 扫描质子微探针(SPM)

SPM 是微区质子激发 X 射线分析,故它也可称为 μ -PIXE,该方法相对于电子激发 X 射线分析有更高的灵敏度和穿透深度;它可以分析原子序数大于 12 的所有元素,所以,近年来逐渐被用于大气气溶胶的研究,如 1993 年,Artaxo^[1]首次采用 SPM 对南极大气气溶胶的单颗粒作了研究,获得了单颗粒气溶胶中二十几种微量元素的定量值。

实验在上海原子核研究所 SPM 装置上进行,该装置由 4MV 静电加速器、束流管道、长透镜束流聚焦系统、探测系统和数据获取系统等组成。该装置束斑空间分辨率达 $1\mu\text{m}$,质子束在气溶胶颗粒物上的流强达 100—200pA。整个系统可以测量 X 射线,也可以进行卢瑟福背散

射分析(RBS)和透射离子显微成像(STIM)分析。用RBS可分析C、N、O等轻元素,用STIM可进行形貌分析。这样不仅大大地扩充测量元素的范围,而且可进行颗粒形貌的分析。

另外,该装置还建立了一套快速、高效的数据获取和处理系统,它可同时获得PIXE、RBS和STIM的数据。它是建立在基于SUN工作站和VME计算机总线的多站多参量数据采集与处理系统。

1.2 单颗粒气溶胶的识别与解析——人工神经网络(ANN)

目前,国外大多采用谱数据定量计算和多元数理统计相结合的方法进行颗粒物源识别。然而,对成百上千个单颗粒的谱数据定量计算和多元数理统计相当繁琐,且很难实现数据的计算机自动化。我们采用ANN方法直接对单个气溶胶粒子的PIXE和RBS能量谱进行模式识别,判别单个气溶胶的来源,从而计算每个排放源对生活区大气气溶胶的贡献。为了获得好的识别效果,需对能谱数据作压缩、平滑、取对数和级差标准化等的预处理。具体的网络设计可参阅文献[2]。

1.3 上海市大气PM₁₀的源识别

1999年2月,上海市环境科学研究院对上海市中心人民公园和共和新路高架立交桥旁观测点进行采样,采样机采用HY-1型中流量采样机,自动控制抽气流量为150L/min,采样时间为24h,滤膜为聚苯乙烯。人民公园和高架处采样机离地分别为2m和10m,样品经显微镜观察,97%的颗粒小于10 μ m,70%的颗粒小于3 μ m,所以我们认定该样品为PM₁₀。每个样品测量几百颗粒子。各排放源取自土壤扬尘、建筑扬尘、汽车尾气、燃油烟尘、燃煤烟尘和冶金工业尘。取样后的制样是SPM测量的关键技术之一,本实验采用的是自创的散落法^[3]。

图1表示有铅汽油汽车尾气排放源中单个PM₁₀的PIXE能谱。图2表示各种排放源对人民公园大气气溶胶的贡献率。由图2可知,土壤和建筑扬尘是市中心大气PM₁₀的主要排放源,它们分别占27%和37%。在共和新路高架处土壤扬尘相对较少,但建筑扬尘占46%。高比例的土壤和建筑扬尘可能是与近年来上海大规模的城市建设有关。另外,汽车尾气所占的比例也相当高,在市中心占9%,在共和新路高架处占17%。

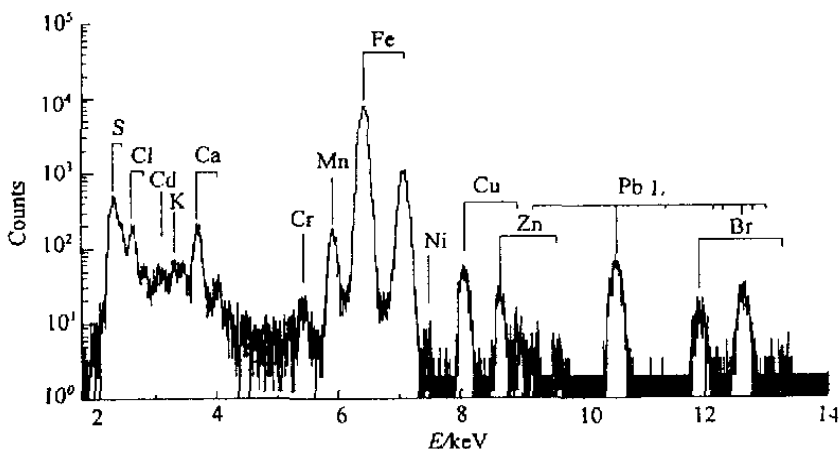


图1 有铅汽油汽车尾气PIXE能谱

Fig.1 A PIXE spectrum of an individual aerosol particle coming from leaded gasoline

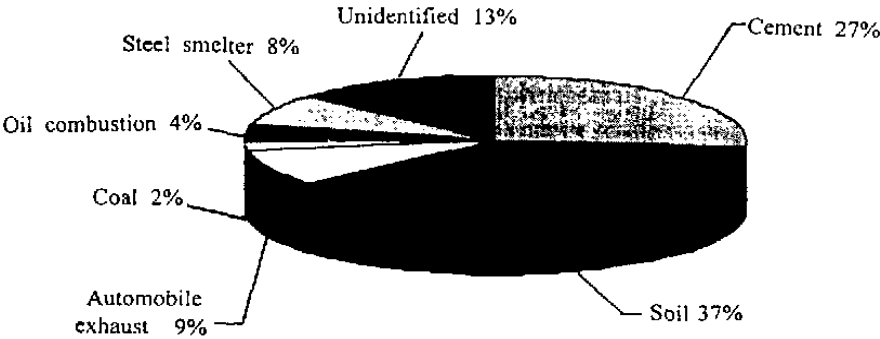


图 2 人民公园大气 PM₁₀ 源解析
Fig. 2 The origins of PM₁₀ particles at The People's Park in the center of Shanghai city

1.4 上海市大气 PM₁₀ 的铅污染识别

为了研究人民公园处气溶胶中铅污染的来源,在 1999 年春采集了水泥工业、有铅汽油、无铅汽油、燃油、燃煤、和冶金工业等排放源的样品,测量了这些样品的 μ -PIXE 能谱图和元素在颗粒中分布图。图 3 为一典型的有铅汽油颗粒的元素分布图。图 4 为各排放源对人民公园处铅污染的贡献。由图 4 可知,水泥中的铅贡献最大,占 40%,同时我们发现尽管上海已停止使用有铅汽油 2 年,但有铅汽油的排放颗粒仍存在于市中心大气气溶胶中,它们的平均相对含量为 3700 $\mu\text{g/g}$ 。在无铅汽油的颗粒中铅平均相对含量为 450 $\mu\text{g/g}$ 。另外,由于所取的污染源不够,所以还有 10% 的未识别成分^[4]。

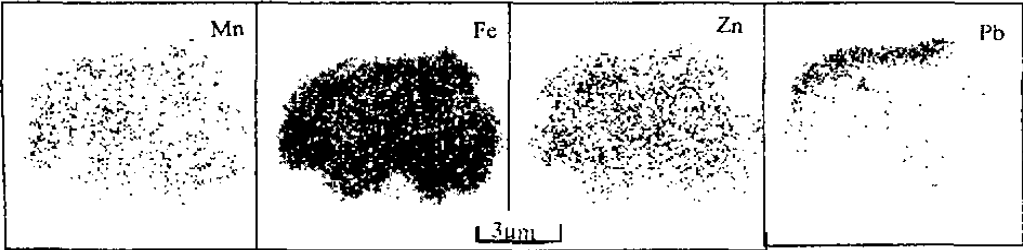


图 3 有铅汽油汽车尾气 PM₁₀ 颗粒的元素分布谱
Fig. 3 The elemental distribution maps of an individual particle exhausted from gas of vehicles using leaded gasoline

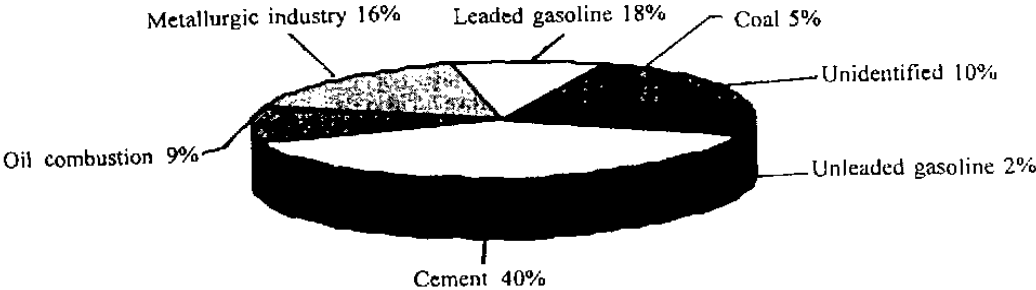


图 4 各种污染源对上海人民公园处大气气溶胶 PM₁₀ 中的铅的贡献
Fig. 4 The origins of lead contaminated particles in the atmosphere of the People's Park of Shanghai city

2 大气气溶胶中 Fe 的化学形态研究

2.1 空气中含铁悬浮颗粒的穆斯堡尔研究

穆斯堡尔效应是 γ 射线的无反冲发射及共振吸收效应。由于它对 γ 射线能量的细微变化十分敏感 ($\Delta E/E = 10^{-13} - 10^{-15}$), 因此, 可以利用穆斯堡尔谱效应探测到的共振 γ 射线能量的细微改变来测定共振原子核周围的物理和化学环境的变化。 ^{57}Co 的穆斯堡尔谱用于空气含铁悬浮颗粒的研究已被证实是一种很有用的工具^[4,5]。铁是空气悬浮颗粒中最主要的金属元素之一, 空气含铁悬浮颗粒被镶嵌在大气气溶胶颗粒的内部。众所周知, 目前在城市大气中存在着大量的 SO_2 , 而铁和其它过渡金属元素一样, 在 SO_2 的催化氧化中起着很重要的作用。另外研究表明, 在气相-固相界面上, 氧化铁化学吸附 SO_2 后, 经氧化可转化为硫酸铁, 从而转化为水溶性物质, 这过程导致了云雾形成的增强作用, 因而对气溶胶内铁颗粒的研究显得非常重要。穆斯堡尔谱除用来研究空气含铁悬浮颗粒的来源外, 还可以研究它的大小、结构、浓度及化学性质。它是研究空气污染的一种重要手段。

2.2 采样和测量

我们在不同环境区域即打浦桥隧道中间、人民公园及共和新路中山北路高架立交桥(以下分别简称隧道、公园及高架路)分别采集 3 种空气悬浮颗粒样品, 采样的方式和使用的仪器与在 SPM 中所使用的相同。利用 ^{57}Co (Pd) 作为穆斯堡尔源, 在室温及液氮温度, 用透射穆斯堡尔谱方法进行测量。

穆斯堡尔速度工作方式恒加速, 探测器为 EMI9750B 光电倍增管, 配 1mm 厚的 NaI(Tl) 晶体组成闪烁探测器。每个样品(吸收体)测量周期为 7—10 天。实验谱线用最小二乘法拟合。化学位移相对于金属 $\alpha\text{-Fe}$ 。

2.3 大气气溶胶中铁的化学形态和颗粒尺寸

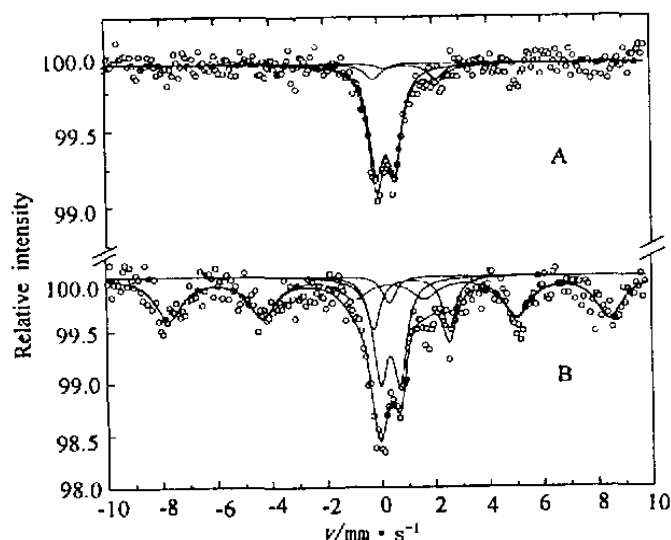


图 5 隧道中颗粒样品的室温(A)和 80K 的穆斯堡尔谱
Fig. 5 Mössbauer spectra for the sample collected from the tunnel measured at room temperature (A) and 80K (B), respectively

图 5 是隧道样品在室温及液氮温度下测量的结果。由图 5 可见, 在室温谱中除本底组份(它被单独测量)外有两组四极分裂双线峰出现。在液氮温度, 除两组双线峰外, 还有一组经塞曼分裂的六线峰出现, 说明这些含铁颗粒很小。由于热振动的影响, 在低温时呈现铁磁性或反铁磁性的颗粒在室温时呈现超顺磁性。在室温时的主要组份的化学位移为 $0.32(1) \text{ mm/s}$, 四极分裂为 $0.67(1) \text{ mm/s}$, 而在液氮温度时, 其化学位移为 $0.44(1) \text{ mm/s}$, 四极分裂为 $0.72(1) \text{ mm/s}$, 同时又出现一组化学位移和四极分裂与双线峰相同但有内场为 $39.58(4) \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的六线峰。其化学位移和内场与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 基本

一致^[6],仅四极分裂稍大。它们与 Kopcewicz 等^[5]的结果相同,于是这个主要组份可归因于来自 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 。另外,它被证实来自汽车尾气。而次要的一个组份为化学移和四极分裂都很大的双线峰。在室温时,其化学移为 $1.05(2) \text{ mm/s}$,四极分裂为 $2.32(2) \text{ mm/s}$,在液氮温度化学移为 $1.25(2) \text{ mm/s}$,四极分裂为 $2.79(2) \text{ mm/s}$ 。根据其化学移和四极分裂,可推测其来自含铁钙硅酸盐^[7]和含水的硫酸盐小颗粒^[8]。前者来自土壤和尘埃中的矿物质,后者来自铁和空气中硫的氧化物相互作用的产物。从 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 穆斯堡尔谱中超顺磁峰和铁磁峰的面积之比随测量温度变化可推算出其尺寸大小。当一磁性颗粒的尺寸小于磁畴尺寸时,该颗粒的磁矢量在一定温度下经热振动影响可从一个易磁化方向翻转到另一个易磁化方向。这自发翻转几率是正比于 $\exp(-2KV/kT)$ ^[6](其中, K 是各向异性常数, V 是颗粒的体积)。当磁化方向改变的弛豫时间 τ_0 小于仪器的测量时间 τ_{obs} 时,仅观察到顺磁结构,而塞曼分裂结构消失。对于穆斯堡尔谱测量, τ_{obs}^{-1} 是处在磁超精细场中 ^{57}Fe 第一激发态的拉莫进动频率。对于内场为 $39.5 \text{ MA} \cdot \text{m}^{-1}$ 的 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$, 它为 $4 \times 10^7/\text{s}$, 相应为 $\tau_{\text{obs}} \approx 2.5 \times 10^{-8} \text{ s}$ 。Kündig 等^[6]已系统地用穆斯堡尔谱研究了不同颗粒大小的 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 超顺磁份额随测量温度的变化。我们的实验结果发现,在液态温度时超顺磁份额占 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 穆斯堡尔谱面积的 33%。参照 Kündig 等^[6]的结果以及超精细内场随粒子尺寸变化的关系^[9],可估算出隧道样品中的 $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒粒径约 13 nm 。

公园和高架路处含铁悬浮颗粒样品的穆斯堡尔谱测量结果见图6。从图6可见,它们之间

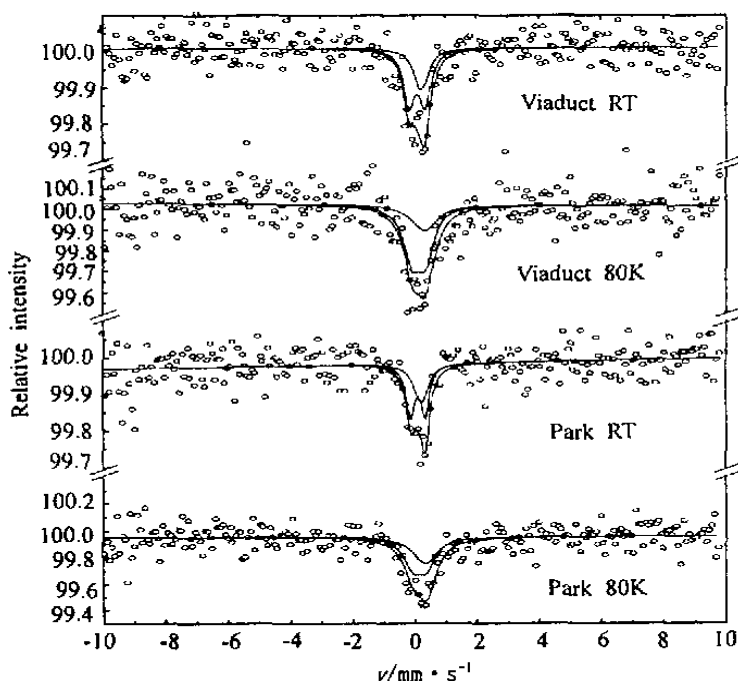


图6 人民公园和高架处的颗粒样品室温和80K的穆斯堡尔谱

Fig. 6 Mössbauer spectra for the sample collected in the People's Park and Viaduct measured at room temperature and 80K, respectively

的穆斯堡尔参量数基本一致,但与隧道样品的穆斯堡尔谱有明显区别。不管在室温还是液氮温度,它们除本底组份外均为一组双线峰,其化学移和四极分裂在两种温度下的变化范围是,

化学移在 $0.19(3)\text{ mm/s}$ 和 $0.25(3)\text{ mm/s}$ 之间,四极分裂在 $0.44(3)\text{ mm/s}$ 和 $0.51(3)\text{ mm/s}$ 之间。室温和液氮温度化学移的变化主要由于二级多谱勒效应引起。由这些参数可知,铁在颗粒中处于高自旋的三价铁状态,它们可能是与 Cl 和 SO_2 相互作用后形成的铁的氯化物^[10]和硫酸盐化合物^[11]。经用 SPM 对单颗粒气溶胶中的元素分析得知最可能形成的化合物是硫酸盐^[12]。

2.4 大气气溶胶中铁浓度测定

通过面积法^[13]可以测定样品中 ^{57}Fe 的含量。它是根据所测得的穆斯堡尔谱吸收峰面积,考虑了本底校正和样品面积后,计算出样品中 ^{57}Fe 同位素含量。再根据 ^{57}Fe 在天然铁中的丰度和制备样品抽取空气的体积,可直接算出取样空气中含铁的浓度。根据对隧道样品的测量,我们获得铁在其空气中的浓度为 $190(40)\mu\text{g}/\text{m}^3$ (它显然和汽车中汽缸的磨损排放有关)。人民公园和高架处的铁浓度分别为 $18(4)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $27(6)\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这些数值都比美国 60 年代时城市中铁的含量高 4 倍以上。

3 苏州河河水的放射性测定

1998 年 5 月底,适逢非汛期末期的大潮汛期,在浙江路桥中泓位采集底泥及特定位置采集水样。用低本底 α 、 β 测量仪测定它们的放射性活度,中子活化分析和原子荧光谱仪测量这些样品中的无机元素含量。测量结果表明,苏州河水中的总 α 放射性在落潮时比涨潮时增加 2—4 倍,总 β 放射性增加一倍。苏州河底泥中总 α 为 $459 \pm 91\text{ Bq/kg}$,总 β 为 $592 \pm 30\text{ Bq/kg}$ 。这些放射性水平和 1997 年上海原子核研究所周围水域无明显差别^[14]。

参 考 文 献

- 1 Pauk Artaxo, Marta L C Rabello. Nucl Instr Meth Phys Res, 1993, B75:521—525
- 2 GUO Panlin, WANG Jiqing, LI Xiaolin, et al. Combination of Pattern recognition with micro-PIXE for the source identification of individual aerosol particles. Appl Spectr, 2000, 54(6):807
- 3 WANG J, GUO P, LI X, et al. Environ Sci Technol, 2000, 34:1900—1905
- 4 Barbara Kopcewicz, Michal Kopcewicz. Struct Chem, 1995, 2:303—312
- 5 Kopcewicz B, Kopcewicz M. Hyper Inter, 1998, 111:179—187
- 6 Kündig W, Bömmel H, Constabaris C, et al. Phys Rev, 1966, 142:327—333
- 7 Eibschütz M, Ganiel U. Solid State Commun, 1967, 5:267—270
- 8 Kobayashi T, Makita T, Fukumura K. Hyper Inter, 1990, 56:1533—1538
- 9 Mφrup Steen, Topsøe Hendrik. Appl Phys, 1976, 11:63
- 10 LIU Wenhong, ZHANG Guilin, HU Wenxing, et al. Hyper Inter, 1991, 69:677
- 11 Long Gary J, Longworth Geoffrey, Battle P, et al. Inorg Chem, 1979, 18(3):624
- 12 Hafemeister D W, Brooks Shere E. Nucl Instr Meth, 1966, 41:133—134
- 13 TONG Yongpeng, LI Aiguo, CAI Yingwen, et al. Environ Sci Technol, 2001, 35(7):1432—1436
- 14 张元勋,王荫淞,钱银娥,等.核技术,2001,24(1):69—72
ZHANG Yuanxun, WANG Yinsong, QIAN Yine, et al. Nucl Tech, 2001, 24(1):69—72

A study of air and water pollution by means of nuclear techniques

ZHANG Guilin

(Shanghai Institute of Nuclear Research, the Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

Abstract

In this paper the atmospheric aerosols and water pollution in Shanghai were studied by the nuclear microprobe, then the pattern recognition technique was applied to trace the emitter source of aerosol particles. Three iron - containing atmospheric aerosols collected from different area zone were analyzed by Mössbauer spectroscopy, their chemical composition, size of particles and concentration were determined. The intensities of α , β radioactivity were determined by a low background detector.

Key words Atmospheric aerosols, Nuclear microprobe, Mössbauer spectroscopy

CLC 0571.33, 0482.54