

基于同步辐射技术研究上海大气细颗粒物分布特征

张元勋¹ 李晓林¹ 包良满¹ Iida A.²

赵屹东³ 张桂林¹ 李 燕¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2 (Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

3 (中国科学院北京高能物理研究所 北京 100039)

摘要 用同步辐射 X 射线荧光分析(SRXRF)测定了上海市大气中粒径 0.03–10 μm 的 13 级颗粒物的元素组分, 用 X 射线吸收近边谱(XANES)研究了颗粒物中 S 的化学价态。结果发现, 在生活区和郊区, 超细颗粒(<0.4 μm)对粒子质量浓度贡献较大, 而工业区则细颗粒(1–10 μm)对质量浓度贡献较大。元素浓度测定表明, 吴淞工业区大气颗粒物中 S、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Pb 元素浓度最高, 且 Ni、Mn、As 和 Pb 等污染元素在细颗粒尤其是超细颗粒中有明显富集。化学价态测定显示, 钢研所采样点不同粒径颗粒物中的 S 主要以硫酸盐形态存在, 而在粒径<0.1 μm 超细颗粒中还存在着一些还原态的低价态 S。

关键词 同步辐射, X 射线荧光分析, X 射线吸收近边结构谱, 大气颗粒物, 元素浓度, 化学价态

中图分类号 X513

大气气溶胶中存在着大量的可吸入颗粒物(Inhalable particles), 即空气动力学直径 $\leq 10 \mu\text{m}$ 的微粒, 它们可通过呼吸系统进入人体并滞留在不同部位。粒径 5–10 μm 微粒易被呼吸道阻留, 部分由咳嗽、吐痰等排出体外, 但对局部粘膜产生刺激作用, 可引起慢性鼻炎、咽喉炎。而 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的微粒可直接进入肺部, 特别是 0.01–0.1 μm 粒径的微粒有 50%会沉积在肺中, 对人体健康的威胁极大。通常将粒径 $\leq 0.1 \mu\text{m}$ 的微粒称为“超细微粒”或“纳米颗粒物”, 超细颗粒物比表面积大, 易吸附有害物质, 并长期滞留在空气中, 随呼吸系统进入人体肺部或进入血液, 对人体产生更大的危害^[1]。因此, 测定颗粒物的粒径分布和元素浓度及其元素形态, 可了解大气迁移过程中颗粒物从排放源排出后其表面和大气环境所发生的物理化学反应, 有助于研究颗粒物的产生、起源、转化和分布, 为污染治理和控制提供科学依据^[2]。

同步辐射光源具有极强亮度(比常规 X 射线源高 10^3 – 10^6 倍)、高准直性(垂直张角为零点几毫弧度)以及微米级光束(可进行微区扫描、成像、结构等进

行分析, 提供微观精细分布信息)等特点^[3], 本项工作用同步辐射 X 射线荧光分析(SRXRF)测定粒径 0.03–10 μm 的颗粒物(共 13 级)的元素组分, 用 X 射线近边吸收精细结构分析(XANES)研究颗粒物中 S 的化学形态, 探讨上海地区气溶胶细颗粒物的粒径分布、质量浓度、元素浓度和 S 的化学价态特征。

1 材料与方法

1.1 样本采集

选择上海市有代表性的居民生活区(普陀区环境监测站, 简称普陀)、吴淞工业区(上海钢铁研究所大气监测点, 简称钢研所)和郊区(中科院上海应用物理研究所, 简称应物所)的三个监测点的大气可吸入颗粒物为研究对象。2007 年 10 月份, 用低压冲击采样仪(DLPI, Dekati 公司, 芬兰)采集大气细颗粒物。该级联式采样仪的空气动力学原理将 0.03–10 μm 粒径范围内划分成为 13 级(表 1); 用 $\phi 25 \text{ mm}$ 聚碳酸酯膜(Whatman 公司, 美国)收集颗粒物。每个样品连续采集时间为 96 h。

表 1 DLPI 串级采样仪的各级粒径数据(μm)
Table 1 Particulate sizes of 13 stages of DLPI impactor.

级别 Stage	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
尺寸 Size	0.030	0.060	0.108	0.17	0.26	0.4	0.65	1.0	1.6	2.5	4.4	6.8	10

1.2 测定方法

SRXRF 实验在位于日本高能物理国家实验室光子工厂 BL-4A 实验站上进行。储存环电子束能量 2.5 GeV, 流强 300–450 mA, X 射线能量范围 1–20 keV。调节双晶单色器, 选择单色激发能量为 19.5 keV。光束到达样品的束斑为 1 mm×1 mm, 每个样品分析 100 s。XRF 能谱系统为 Si(Li)探测器加 1024 道 MCA。用 AXIL 软件分析处理 SRXRF 能谱^[4], 该程序根据非线性最小二乘法原理, 选择最佳拟合参数分解能谱, 能直接扣除本底、吸收等影响, 完成各元素特征峰面积的计算。采用相对定量法, 用美国 Micromatter 公司提供的一套标准样品作为分析系统的定量标准。测定待测样品和标准样品的特征 X 射线峰面积, 对入射束流强度和测量时间进行归一后, 可求出未知样品中各种元素的浓度。

XANES 在北京同步辐射装置(BSRF)的中能实验站上进行。储存环电子能量 2.2 GeV, 流强 80–180 mA, 使用 Si(111)平面双晶单色器。此实验将大气颗粒物中的 S 元素化学价态作为研究对象, 选取的 X 射线能量范围是 2.450–2.530 keV(S 的 K 吸收边为 2.472 keV)。为排除这些低能 X 射线的空气吸收影响, 整个光路处于真空状态。用 Si(Li)固体探测器获取 S 的 K 边荧光 XANES 谱, 探测器垂直于束流入射方向。用单质硫标定能量, 单质硫的 K 边吸收谱白线峰定义为能量零点。所有实验测量在室温进行。S 标样包括硫铁矿、单质硫、二苯并噻吩、硫酸钙、硫酸氨、硫酸铁等。为减少样品的自吸收效应, 所有标样研细后和氮化硼充分混合(1wt%硫), 压成 3 mm 厚的薄片。用 IFEFFIT 软件分析 XANES 谱, 经背景扣除、归一化和拟合, 得到分析结果^[5]。

2 结果和讨论

2.1 颗粒物的质量浓度分布

使用赛多利斯(Satorius)微量天平, 称得采样前后的滤膜重量, 计算得到三个地区大气可吸入颗粒物的质量浓度分布(图 1)。

由图 1, 应物所和普陀采样点的颗粒物质量浓度呈双峰型分布模式, 峰值分别出现在第 6 级和第 10 级, 即对应颗粒物的粒径分别为 0.4 μm 与 2.5 μm, 粒径 0.4 μm 的超细颗粒物对质量浓度的贡献最大。而钢研所采样点呈现多峰分布模式, 除

0.4 μm 和 2.5 μm 的两个峰外, 在第 8 级的 1.0 μm 处和第 13 级 10 μm 处分别出现峰位, 且质量浓度的贡献为最大。上海钢研所地处吴淞工业区的中心位置, 周围工厂林立, 有不少金属冶炼、锻铸和加工企业, 企业废气排放量和道路交通流量大, 导致大气颗粒物严重超标。钢研所细颗粒物质量浓度的三峰分布反映了该地区钢铁工业集中分布的产业特点^[6]。

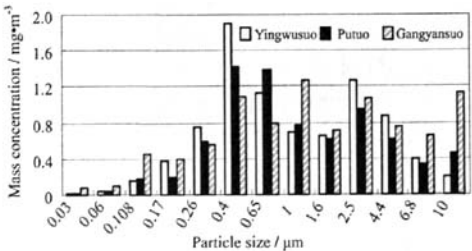


图 1 上海市三个采样点大气细颗粒物质量浓度
Fig.1 Mass concentrations of fine particulates at the three sites of Shanghai.

2.2 元素浓度的 SRXRF 测定

用 SRXRF 测定了 13 级不同粒径细颗粒物中 S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Rb、Sr 和 Pb 等元素的浓度, 图 2 为大气颗粒物的典型 SRXRF 谱。统计处理表明, 颗粒物中 S、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Pb 元素浓度最高为钢研所, 而后是普陀和应物所, 而且 As、Pb、Ni 和 Mn 等污染元素在细颗粒物中呈现明显富集。

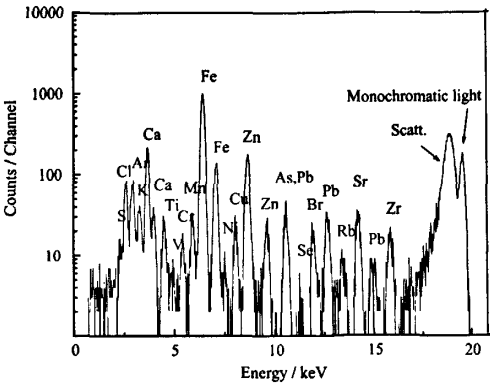


图 2 同步辐射 X 单色光激发大气颗粒物样品的能谱图
Fig.2 A typical spectrum of air particulates excited by SRXRF.

图3给出了上述三采样点的13级细颗粒物中几个典型元素浓度的粒径分布特征。S在钢研所呈多峰分布,浓度峰值出现在第6、9、10和12级,粒径对应于 $0.1\mu\text{m}$ 超细颗粒到 $6.8\mu\text{m}$ 的细颗粒,最大峰值在 $0.4\mu\text{m}$ 处。应物所呈三峰分布模式,S浓度峰值出现在5、7和9级,表现出粒径范围在 $0.26\mu\text{m}$ – $1.6\mu\text{m}$ 为主的郊区特点。而居民集中住地的普陀呈现双峰分布模式,峰值在第7和10级,粒径为 $0.65\mu\text{m}$ 和 $2.5\mu\text{m}$ 。三地的Ca和Fe浓度分布主要集中在 $1\text{--}10\mu\text{m}$ 粒径范围,它们在第10级,即 $2.5\mu\text{m}$ 处出现最高峰值,钢研所还表现在第12

级($6.8\mu\text{m}$)处出现一个次峰位。三地13级颗粒物中Ca的总浓度排序为钢研所(1513 ng/m^3)>应物所(1001 ng/m^3)>普陀(818 ng/m^3)。而13级颗粒物中Fe元素最高浓度是钢研所(2708 ng/m^3),几乎是普陀(993 ng/m^3)的3倍。三采样点Pb元素浓度的粒径分布呈现不同峰位模式,但有显著的共同特点,即Pb在超细颗粒中的浓度大于细颗粒中的浓度,表明Pb在气溶胶超细颗粒中存在一定程度的富集。停用有铅汽油后,上海大气中铅的含量已明显减少,大气中Pb颗粒主要来自建筑扬尘、汽车尾气、冶金工业、燃油和燃煤^[7]。

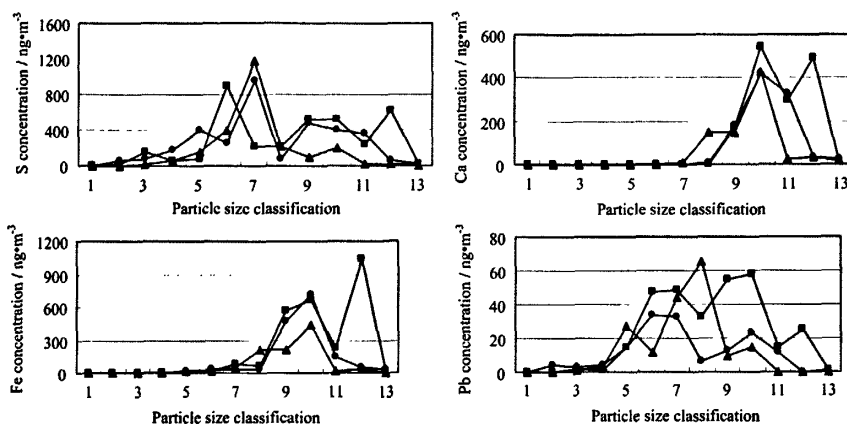


图3 三个采样点13级粒径细颗粒物中元素浓度分布(钢研所:■,普陀:▲,应物所:●)

Fig.3 Distribution of elemental contents in particulate of 13 sizes collected at Gangyansuo (■), Putuo (▲) and Yingwusuo (●)

2.3 颗粒物中S形态的XANES分析

吴淞工业区不同粒径颗粒物S的K边XANES谱如图4所示。每个谱都有一个强的白线峰,最强的白线峰在 2480 eV 左右;对于1–3级的颗粒物还有一个较弱到白线峰,峰位在 2472 eV 附近。不同峰位出现白线峰,说明样品中存在不同形态的硫。比较样品中白线峰峰位和标样峰位以及文献中有关S形态实验数据^[8],可以进一步判定得到S的化学形态。

在所有粒径的颗粒物中,S主要以高价的氧化态硫形式,即硫酸盐形态存在。而在第3级($<100\text{ nm}$)以下的颗粒物中还存在着一些还原态的低价S,可能的形态有金属硫化物、单质硫、有机硫等。随着颗粒物粒径尺度的减少,还原态硫的含量逐渐增加。在粒径为 30 nm 的超细颗粒中,还原态的硫占了相当一部分。超细颗粒物中还原态S主要来自人为源影响,受其来源和形成过程决定。由于上海吴淞工业区内集中了大量的钢铁冶炼、化工、造纸、机械加工等企业,区内密集交通导致车辆尾气排放严重,尤其是大型火力发电厂的燃煤造成严重污染。

Huggins 和 Linak 等人^[9,10]用XANES研究燃煤以及石油燃烧产生的颗粒物中的硫形态时发现,在细颗粒和超细颗粒中,除了存在硫酸盐硫外,还存在金属硫化物、单质硫、有机硫等形态的硫。因此,工业排放和交通排放的含S颗粒物决定了吴淞工业区大气中S形态的主要粒径分布特征。

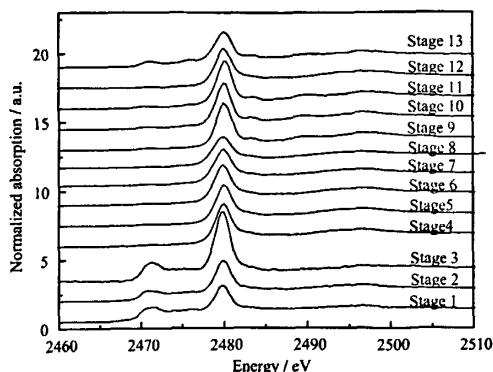


图4 不同粒径大气颗粒物中S的XANES谱
Fig.4 XANES spectra of S taken from different particulate sizes.

3 结论

利用同步辐射 X 荧光分析和 X 射线近边吸收分析技术,研究了上海三个采样点的大气颗粒物(粒径 30–10000 nm, 共 13 级)的元素组分和 S 的化学种态。在生活区和郊区,超细颗粒对粒子质量浓度贡献较大;在工业区,则细颗粒对质量浓度贡献较大。工业区细颗粒物中 S、Ca、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 和 Pb 元素浓度最高,其次是生活区和郊区。大气细颗粒中富集了 S、As、Pb、Ni、Mn 等毒性污染元素以及酸性氧化物,细颗粒物比表面积大,易吸附有害物质,并长期滞留在空气中,应当引起足够重视。

在上海吴淞工业区所有粒径的颗粒物中, S 主要以高价的氧化态硫形式,即硫酸盐形态存在。还有少部分以低价态的还原态硫存在,可能的 S 的形态有金属硫化物、单质硫、有机硫等。随着颗粒物粒径的减少,还原态 S 的含量逐渐增加,尤其在粒径小于 100 μm 的超细颗粒中,还原态的 S 占了相当一部分,且还原态的 S 主要富集在超细颗粒物中。研究表明,造成上海城市大气污染的重要原因是以煤为主的能源结构,颗粒物的来源和生成的气象条件决定了 S 化学形态随粒径变化的物化特征。

参考文献

- 1 Osunsanya T, Prescott G, Seaton A. *Occupational and Environmental Medicine*, 2001, **58**: 154–159
- 2 Kousa A, Kukkonen J, Karppinen A, *et al.* *Atmospheric Environment*, 2002, **36**: 2109–2119
- 3 Tohno S, Kawai J, Chatani S, *et al.* *J Aerosol Science*, 1998, **29**, Supplement 1: 235–236
- 4 Van Espen P, Nullens H, Adams F. *Nucl Instr Meth*, 1977, **B142**(3): 243–250
- 5 Ravel B, Newville M, Athena A. *J Synchrotron Radiat*, 2005, **12**(4): 537–541
- 6 Vette A F, Rea A W, Lawless P A, *et al.* *Aerosol Science and Technology*, 2001, **34**: 118–126
- 7 Tan M.G, Zhang G.L, Li X L, *et al.* *Anal Chem*, 2006, **78**: 8044–8050
- 8 Huffman G P, Mitra S, Huggins F E, *et al.* *Energy & Fuels*, 1991, **5**(4): 574–581
- 9 Frank E H, Gerald P H, William P L, *et al.* *Environ Sci Technol*, 2004, **38**: 1836–1842
- 10 William P L, Jong-Ik Yoo, Shirley J W, *et al.* *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, **31**: 1929–1937

Characteristics of airborne fine particulate distribution in Shanghai based on synchrotron radiation techniques

ZHANG Yuanxun¹ LI Xiaolin¹ BAO Liangman¹ ATSUO Iida²
ZHAO Yidong³ ZHANG Guilin¹ LI Yan¹

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

² (Photon Factory, National Laboratory for High Energy Physics, Tsukuba, Ibaraki 305, Japan)

³ (Institute of High Energy Physics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Elemental contents in particulate matters of 13 sizes from 30 nm to 10000 nm were determined by using synchrotron radiation X-ray fluorescence (SRXRF). X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of S chemical speciation in the particulate matter samples were also measured. It was found that ultra-fine particles (<400 nm) had contributed more to the total mass concentration of the particulate matter in the resident area and suburb, while fine particles (1–10 μm) had contributed more in the industrial district. The results showed that the elemental concentration of particulate matter was highest in the Wusong industrial zone, and some polluted elements, such as Ni, Mn, As and Pb, had been obviously enriched in the fine particles and in the ultra-fine particles. The results of chemical speciation determination demonstrated that S existed mainly as sulfate in particles of different sizes, but some original states of S existed as low valences in the ultra-fine particles of < 100 nm in Wusong industrial zone.

Key words Synchrotron radiation, Air particulate matter, XRF, XANES, Elemental concentration, Chemical speciation

CLC X513