

大气颗粒物中轻元素的 PIGE 分析

包良满¹ 贾彦彦¹ 雷前涛^{1,2} 刘江峰^{1,2} 李晓林¹ 张元勋¹ 张桂林¹ 李 燕¹ 刘 卫¹

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(信阳师范学院 信阳 464000)

摘要 轻元素是大气颗粒物的主要组成部分, 质子激发 γ 射线(PIGE)可以探测大气颗粒物中的轻元素, 如 Li、B、F、Na、Mg、Al、Si 等, 是质子激发 X 射线分析(PIXE)方法的一个良好补充。在中国科学院上海应用物理研究所核分析技术重点实验室的扫描质子微探针系统上实现了 PIGE 测量。利用 PIGE 对沙尘暴期间上海的 PM_{10} 样品中轻元素进行了研究, 实验发现聚碳酸酯膜可用于 PIGE 分析, 石英膜和特氟龙膜因本底太高不适合 PIGE 测量, PIGE 结果表明沙尘颗粒物中 F、Na、Mg、Al、Si 等元素的质量浓度增加很多。结果表明, PIGE 是研究大气颗粒物和沙尘暴轻元素有效的方法。

关键词 PIGE, 大气颗粒物, 沙尘暴, 轻元素

中图分类号 O571.33, X513

质子激发 X 射线分析(PIXE)具有多元素同时分析、灵敏度高、元素浓度检测限低、样品处理简便等特点, 在大气环境样品分析中得到广泛应用^[1]。Micro-PIXE 是扫描质子微探针(SPM)的重要组成部分, 中国科学院核分析技术重点实验室用 Micro-PIXE 开展了大量的气溶胶单颗粒分析研究^[2]。然而, 由于样品自吸收以及 Si(Li)探测器铍窗与吸收膜的吸收衰减, PIXE 分析无法探测一些轻元素: 如作为大气颗粒物主要组成部分的 H、C、N、O, 以及 Li、Be、B、F 等元素; 此外, Na、Mg、Al、Si、P 等的 X 射线的也被大量吸收, PIXE 分析对它们的分析精度不高。质子激发 γ 射线(PIGE)适宜于样品中轻元素的分析, 其原理是 MeV 质子束辐照样品时, 质子能突破轻元素的库伦势垒而引起诸如 (p, γ) 、 $(p, p'\gamma)$ 、 $(p, \alpha\gamma)$ 等核反应, 处于激发态的原子核退激发时发射特征 γ 射线, 由 γ 射线的能量可推断出是何种元素。特征 γ 射线的能量高, 样品的自吸收效应影响很小, 该方法对原子序数在 3–20 的元素的分析灵敏度高, 可靠性好, 并可同时分析多种元素, 是 PIXE 分析方法的一个良好补充^[3]。

国外的核探针上, 大多实现了 PIGE 分析, 用 PIGE 研究大气颗粒物已有报道^[4]。上海应用物理研究所的核探针装置上已经建立了 PIXE、RBS 以及 STIM 的分析方法^[5], 在此基础上装备了 HPGe 能谱仪, 实现了大气颗粒物中轻元素的 PIGE 分析方法,

本文即对 2010 年 3 月份一次沙尘暴期间上海大气颗粒物 PM_{10} 中的轻元素进行了研究。

1 实验

1.1 PIGE 实验

PIGE 实验在中国科学院上海应用物理研究所的 SPM 装置上完成, 质子束能量为 3 MeV、初始流强为 $3 \mu A$ 。因系整体样品分析, 本实验未使用微束。初始束流经过物孔、光阑和四极距电磁透镜后, 形成束斑约为 3 mm、束流强度为 2–3 nA 的质子束。用 P-型 GEM40P4-76 HPGe 探测器(ORTEC 公司)探测 γ 射线, 探测器置于 SPM 靶室前向 45° 观察窗处, 偏压为 +2200 V; 用 671 型放大器及 926 型多道分析器(ORTEC 公司), 多道分析器和计算机连接。放大器放大倍数为 50, 脉冲成形时间 6 μs 。在此条件下 γ 射线谱仪对 ^{60}Co 的 1332.64 keV 的 γ 射线能量分辨率为 0.14% (FWHM = 1.89 keV)。通过测量 $^{19}F(p, p'\gamma)$ 、 $^{23}Na(p, p'\gamma)$ 、 $^{25}Mg(p, p'\gamma)$ 、 $^{27}Al(p, p'\gamma)$ 、 $^{28}Si(p, p'\gamma)$ 核反应中的 197、586、440、1013 和 1778 keV 的特征 γ 射线, 分别获得 F、Na、Mg、Al、Si 的含量。

1.2 采样滤膜的选择

大气颗粒物采样常用滤膜有石英、聚四氟乙烯和聚碳酸酯, 我们测量了它们的 PIGE 谱。由图 1,

中国科学院科研装备研制项目(YZ200937)、国家青年科学基金项目(11005141)、国家自然科学基金(11079049)、中国博士后科学基金面上项目(201100470747)资助

第一作者:包良满, 男, 1979 年生, 2008 年于中国科学院上海应用物理研究所获博士学位, 从事核分析及同步辐射技术在大气环境中的应用研究。

收稿日期: 2011-03-10, 修回日期: 2011-04-25

石英膜中有 F、B、Na、Mg、Al、Si 的峰，本底信号很强；聚四氟乙烯膜有 F 的四个特征峰(110、197、1236、1357 keV)。因此，大气颗粒物的 PIGE 分析不宜用这两种膜，而须用聚碳酸酯滤膜($C_{15}H_{16}O_2 \cdot CH_2O_3)_n$ 。

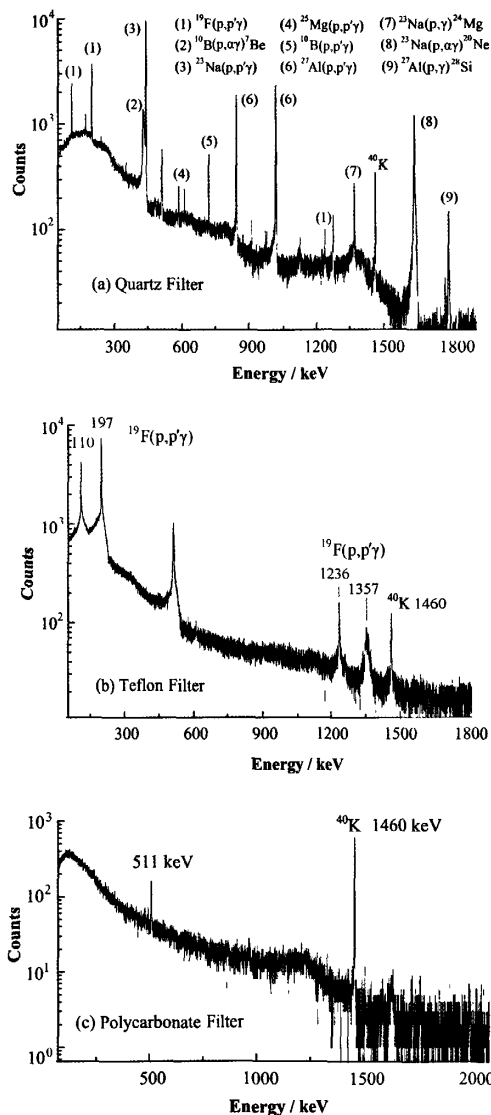


图1 石英膜(a)、特氟龙膜(b)和聚碳酸酯滤膜(c)的 PIGE 谱

Fig.1 PIGE spectra of blank quartz filter(a), telfon filter(b) and polycarbonate filter(c).

1.3 颗粒物样品采集

2010年3月19–21日我国经历了一场大范围沙尘暴天气，影响范围很大，北方部分地区出现沙尘暴，长江以南地区出现扬沙或浮尘天气。上海出现浮尘

天气，空气重度污染，能见度5–7 km，空气污染指数API升高至500^[6]。在上海应用物理研究所一幢5层办公楼楼顶，用中流量空气颗粒物采样器(北京地质仪器厂迪克公司PM10、PM2.5-2型)采集大气颗粒物PM₁₀，采样流量80 L/min，滤膜为Millipore公司的Φ90 mm的聚碳酸酯滤膜(孔径45 μm)。采样时间为2010年3月20–26日，每个样品采集时间为24 h。采样4次，前3次采集沙尘样品，最后一次作为对照样品，在沙尘暴结束并下雨两天后采样。采样期间记录温度、湿度、气压、风向和风速等有关气象参量。采样前后，滤膜都经恒温恒湿处理，并在赛多利斯(Satorius)微量天平(精确度为0.00001g)上精确称量，差减法确定采样的质量，计算PM₁₀的质量浓度。用打孔器从采样后滤膜上取下10片Φ8 mm样品，叠在一起，用油压压片机压成薄片。本分析用外标法计算元素的相对含量，所用标准物质有土壤成分标准(GBW07405)、岩石成分标准(GBE07113)、磷矿石成分标准(GBE07211)、灌木枝叶成分标准(GBE07603)、土壤成分标准(GBE08803)。标准物质用油压压片机压成Φ8 mm×1 mm片。

1.4 SEM-EDX 分析

将收集 PM₁₀ 样品的聚碳酸酯膜剪下一小块(约 1 cm²)，在样品表面镀金(<10 nm)以便获得较高分辨率的二次电子图像。用 LEO 1530 VP 场发射扫描电镜获得样品形貌，并对典型颗粒物做 EDX 能谱分析。

2 结果和讨论

2.1 PIGE 分析

四次采样的颗粒物质量浓度值依次为381、161、95、61 μg/m³。受华北沙尘暴影响，第一次采样的颗粒物PM₁₀质量浓度高达381 μg/m³，远高于我国《环境空气质量标准GB3095-1996》颗粒物日平均浓度三级标准限值(250 μg/m³)。沙尘暴减弱后，第二、三次采样的颗粒物质量浓度明显下降。对照样品的颗粒物质量浓度高于一级标准限值(50 μg/m³)而低于二级标准限制(150 μg/m³)。

沙尘颗粒物与非沙尘颗粒物的 PIGE 谱见图2，其中元素含量结果如表1。Al、Mg、Si 是典型的地壳元素，也是沙尘颗粒的主要组成元素。沙尘暴最严重时，PM₁₀中 Si 的质量浓度高达6.5 μg/m³，约是对照样品的12倍，Al 是对照样品的~87倍，而 Mg 为对照样品的6倍。沙尘暴严重时 Al、Si 的比值远高于对照样品，表明沙尘颗粒是硅铝酸盐矿物长距离传输的主导物。

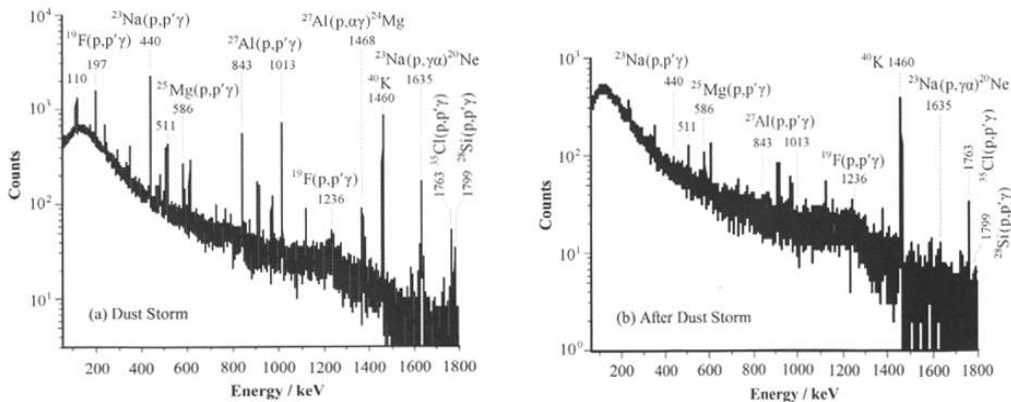


图 2 大气颗粒物中 PM₁₀ 的 PIGE 谱 (a)沙尘颗粒物; (b)非沙尘颗粒物
Fig.2 PIGE spectra of PM₁₀ samples (a) sand storm dust, (b) dust without sand storm).

表 1 2010 年 3 月 20–26 日 PM₁₀ 中的元素含量(ng/m³)

Table 1 Concentrations of elements in PM₁₀ (ng/m³)
collected on 2010/03/20–26

Samplling time	F	Na	Mg	Al	Si
March 20–21	59.2	1150	2860	3465	6487
March 21–22	7.6	279	864	858	2012
March 22–23	9.2	261	573	132	2405
March 25–26	5.2	23	471	35	553

2.2 SEM 分析

图3是典型的沙尘颗粒物SEM图像。沙尘颗粒主要为矿物颗粒,由多种矿物组成,可能由硅铝酸盐、石英、白云石、方解石、石膏等组成^[7]。一些粗大的颗粒物,形状较为不规则;EDX分析表明其主要成分主要是Si、Al、Ca、K、S。一些小的矿物颗粒比较圆滑,因经历了长距离输运,可能在大气中和水,以及空气中气体污染物进行过二次化学反应。有一些较小的规则矿物,呈现为长方体状。

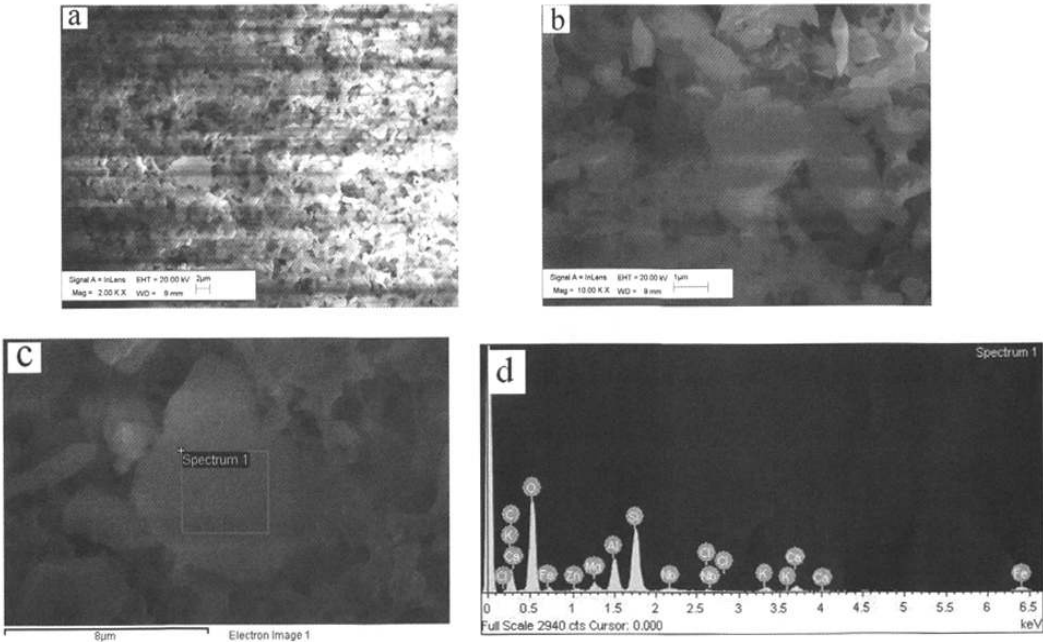


图 3 沙尘颗粒物的 SEM 图像及 EDX 能谱。
(a)低放大倍数(2000×); (b)高放大倍数(10000×); (c).单颗粒物; (d) 该颗粒物的 EDX 能谱

Fig.3 SEM images and EDX spectrum of dust PM₁₀.

(a). low magnification (2000×), (b). high magnification (10000×), (c) single particle, (d) EDX spectrum of the single particle.

图4是对照颗粒物的SEM图像,颗粒物中存在烟尘集合体、飞灰以及矿物颗粒。烟尘集合体来自石化或生物质燃烧排放,包括燃煤、汽车尾气等,存在链状、蓬松状以及较大的集合体等^[8]。飞灰呈现

球形状,EDX分析表明其主要成分是C和O,还有少量的Si、Al、Ca、K。这表明,非沙尘颗粒物主要受本地污染源的影响。

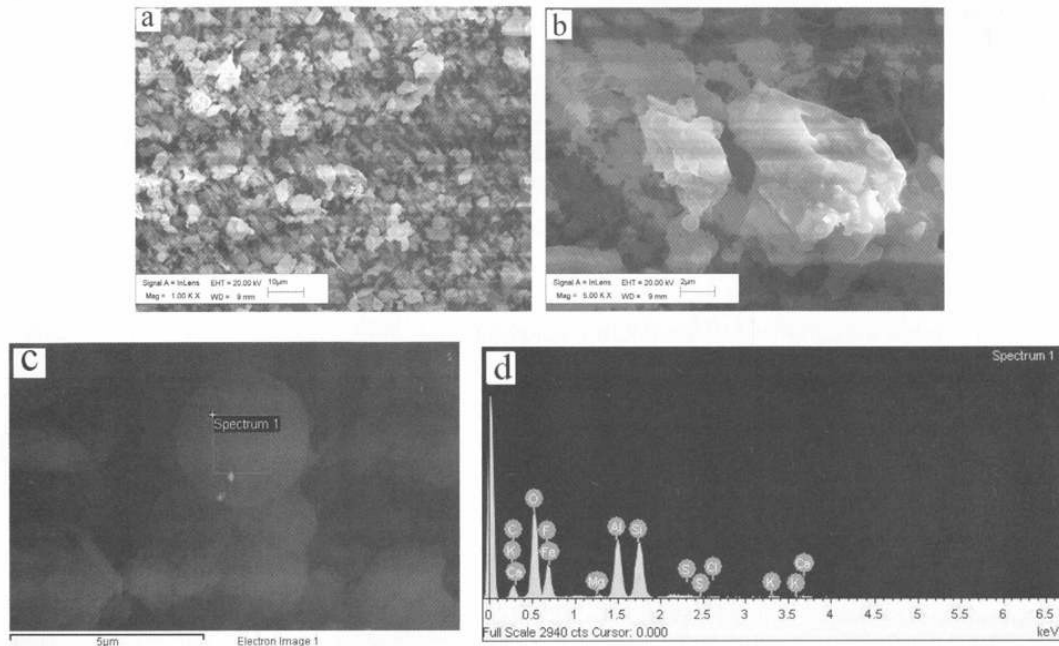


图4 非沙尘颗粒物的 SEM 图像及 EDX 能谱。

(a) 低放大倍数(1000×); (b) 高放大倍数(5000×); (c) 单颗粒物; (d) 该颗粒物的 EDX 能谱。

Fig. 4 SEM images and EDX spectrum of non-dust PM₁₀.

(a) low magnification (1000×), (b) high magnification (5000×), (c) single particle, (d) EDX spectrum of the single particle.

3 结论

在核探针上装备了 γ 能谱仪,建立了对大气颗粒物中轻元素的 PIGE 分析方法;对沙尘暴期间上海的 PM₁₀ 中轻元素 PIGE 测量表明,沙尘暴最严重时,PM₁₀ 质量浓度为对照日质量浓度的 6 倍,F、Na、Mg、Al、Si 的质量浓度也增加很多倍。用 SEM 比较测量了沙尘颗粒物和飞灰颗粒物的微观形貌,二者存在着明显差异,前者主要由硅铝酸盐、石英等矿物组成,而后者主要是当地污染排放源组成。结果表明,PIGE 是一个有效的方法研究大气颗粒和沙尘暴,下一步拟将实现 PIGE/PIXE 的同时测量。

参考文献

- 1 Grime G W. Analysis of individual environmental particles using micro-PIXE and nuclear microscopy [J]. X-RAY SPECTROMETRY, 1998, 27(4):221-231
- 2 WANG J, GUO P, LI X, *et al.* Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai city by analyzing single aerosol particles (SAP) [J]. Environ Sci

Technol, 2000, 34:1900-1905

- 3 Mateus R, Jesus A P, Ribeiro J P. Quantitative analysis of light elements in thick samples by PIGE [J]. Nucl Instr Meth, 2004, B219/220: 519-523
- 4 Calzolari G, Chiari M, Lucarelli F, *et al.* Proton induced γ -ray emission yields for the analysis of light elements in aerosol samples in an external beam set-up [J]. Nucl Instr Meth, 2010, B268: 1540-1545
- 5 刘江峰,包良满,岳伟生,等. 扫描透射离子显微成像系统的建立和实验研究[J]. 强激光与粒子束, 2008, 20(2): 313-318
- LIU Jiangfeng, BAO Liangman, YUE Weisheng, *et al.* Scanning Transmission Ion Microscopy Imaging System, the establishment and experimental study [J]. Laser and Particle Beams, 2008, 20(2): 313-318
- 6 <http://www.semc.gov.cn>, 2010.7 [OL]
- 7 邵龙义,时宗波. 北京西北城区与清洁对照点夏季大气 PM₁₀ 的微观特征及粒度分布[J]. 环境科学, 2003, 24(5):11-16

8

SHAO Longyi, SHI Zongbo. Northwest of Beijing city with clean air control point in summer PM10 and particle size distribution of micro-features [J]. Environmental Science, 2003, **24**(5): 11–16

杨书申, 邵龙义, 李卫军, 等. 上海市冬季可吸入颗粒物微观形貌和粒度分布. 环境科学, 2007, **28**(1): 20–25

YANG Shushen, SHAO Longyi, LI Weijun, *et al.* Respirable particulate matter in winter in Shanghai morphology and size distribution [J], Environmental Science, 2007, **28**(1): 20–25

PIGE analysis of light elements in aerosol samples

BAO Liangman¹ JIA Yanyan¹ LEI Qiantao^{1,2} LIU Jiangfeng^{1,2} LI Xiaolin¹ ZHANG Yuanxun¹
LI Yan¹ Zhang Guilin¹ LIU Wei¹

1(Key Laboratory of Nuclear Analysis Techniques, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)
2(Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China)

Abstract Proton induced γ -ray emission (PIGE) is sensitive for light element analysis and has been used for detection of low Z elements (such as Li, B, F, Na, Mg, Al, Si, etc.) in aerosol samples. It is commonly used as a complementary technique of proton induced X-ray emission (PIXE). The PIGE analysis of light elements in aerosol samples collected during a dust storm period in Shanghai was performed on the scanning proton microprobe (SPM) at Shanghai Institute of Applied Physics. The results showed that polycarbonate membrane is suitable for quantitative PIGE analysis of light elements, whereas Teflon and quartz filters contain rather high levels of F, Li, B, Na, Mg, Al and Si. The concentrations of F, Na, Mg, Al and Si in PM₁₀ increased greatly during the dust storm period. This study demonstrated that PIGE is an effective method for analyzing light elements in aerosol and dust.

Key words PIGE, Aerosol particle, Dust storm, Light element

CLC O571.33, X513