

用核分析技术研究北京大气颗粒物特性

朱光华¹, 王广甫², 张仁健³

(1. 北京师范大学 低能核物理研究所 北京市辐射中心, 北京 100875;
2. 北京师范大学 分析测试中心, 北京 100875; 3. 中国科学院 大气物理研究所, 北京 100029)

摘要: 用 PIXE 分析技术结合分级采样器测量了正常天气、远处沙尘暴到达时和局地扬尘起来时北京的大气颗粒物粒径分布谱, 与时间序列自动采样器相结合, 得到了大气颗粒物浓度随时间的变化, 通过受体模型计算得到大气颗粒物来源及其贡献率。

关键词: PIXE 分析; 大气颗粒物; 粒径分布; 绝对主因子分析

中图分类号: O657.34 文献标识码: A 文章编号: 1000-6931(2006)S0-0142-04

Study on Characteristics of Atmospheric Particulates in Beijing Using Nuclear Analysis Technique

ZHU Guang-hua¹, WANG Guang-fu², ZHANG Ren-jian³

(1. Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University,
Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China;

2. Center of Analytical and Testing, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

3. Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The particle size distributions in Beijing collected in a normal weather period, a dust storm arrived from remote area and the local dust storm arising were measured by PIXE combined with a multi-stage sampler, and the change of the concentration of particulates with time was obtained by PIXE combined with a auto-step time sequence sampler. The contributing rates from main sources were calculated with factor analysis.

Key words: PIXE analysis; atmospheric particulate; particle size distribution; absolute factor analysis

PIXE(质子 X 荧光)分析技术是核分析技术的一种, 它具有绝对灵敏度高, 分析速度快, 多元素同时分析能力强等优点, 在大气气溶胶研究中得到广泛应用^[1-5]。用 PIXE 技术分析大气颗粒物样品, 无需对样品进行灰化, 硝

化, 溶解等化学预处理, 避免了化学预处理引起的元素污染或丢失。因此, PIXE 分析能给出大气颗粒物样品中化学元素固有的成分谱。用这样的数据进一步作统计分析, 才能正确解析出颗粒物的来源^[6,7]。我们用分级采样器和自

收稿日期: 2006-05-31; 修回日期: 2006-08-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10275006); 分析测试中心测试基金资助项目

作者简介: 朱光华(1940—), 男, 浙江海盐人, 研究员, 核物理专业

动步进式采样器在北京采集大气颗粒物样品,用 PIXE 分析技术测量样品中的化学成分,研究北京大气颗粒物的特性,结合受体模型——绝对主因子分析计算,研究大气颗粒物的来源。

1 采样与分析

用分级采样器在位于北三环和北四环之间的中国科学院大气物理所气象观测塔院内南小楼二层楼顶、用步进采样器在西郊首钢和燃煤热电厂之间进行了大气颗粒物采样。分级采样器是美国 PIXE 国际公司生产的撞击式分级采样器。这种采样器将大气颗粒物按空气动力学直径分成如表 1 所示的 8 级,0 级为过滤级,1~7 级为碰撞级。步进式采样器是日本公害防止技术研究所生产的,它将各种粒径的颗粒物,采集在孔径为 $0.4 \mu\text{m}$ 的核孔膜上。

表 1 八级采样器的分级

Table 1 Size cut equivalents of 8-stage cascade impactor

级别	空气动力学直径/ μm	级别	空气动力学直径/ μm
0	<0.25	4	$2\sim4$
1	$0.25\sim0.5$	5	$4\sim8$
2	$0.5\sim1$	6	$8\sim16$
3	$1\sim2$	7	>16

采集的大气颗粒物样品在北京师范大学的 1.7×2 MV 串列加速器上进行 PIXE 分析。样品直接放入真空室内,用 2.5 MeV 的质子进行轰击,样品中的元素发射出它们的特征 X 射线,通过测定这些特征 X 射线,用 AXIL 程序进行解谱,获得了 Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、As、Se、Br、Pb 等 20 个元素的浓度。

2 结果与讨论

2.1 粒径分布谱

图 1 示出了在正常天气、远方沙尘飘浮到京和局地扬尘起来时采集的大气颗粒物样品中 Al、S、Pb 和 20 种元素之和(SUM)的浓度随粒径的分布(为了将浓度值相差很大的元素画在同一坐标图上,图中将测得的 SUM 缩小 10 倍,将测得的 Pb 浓度扩大 10 倍后画出)。选

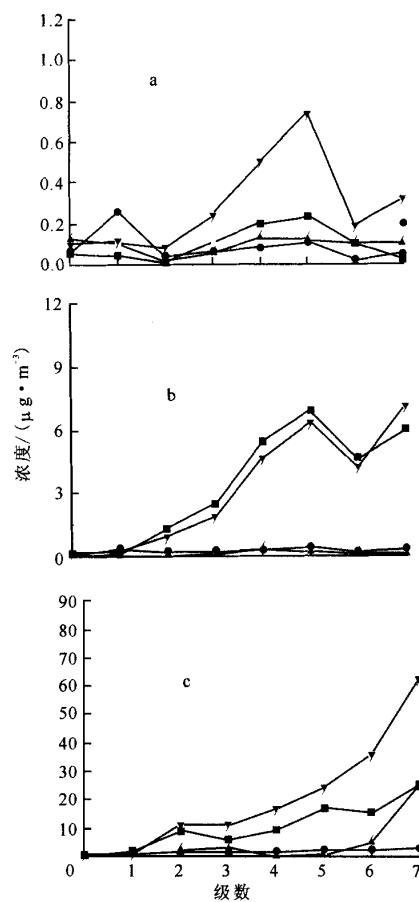


图 1 元素 Al、S、Pb 和 20 种元素之和的浓度随粒径的变化
Fig. 1 Size distributions of concentrations of Al, S, Pb and sum for 20 elements
a—正常天气下的粒径分布谱;
b—远方沙尘到达时的粒径分布谱;
c—当地扬尘起来时的粒径分布谱
■—Al; ●—S; ▲—Pb; ▽—SUM

择这 3 种元素是考虑到 Al 可以作为地壳元素的指标元素,S 和 Pb 可以作为人为污染的指标元素。从图 1 中可以看到,在正常天气条件下,北京地区大气颗粒物浓度呈双模态分布,在小于 $1 \mu\text{m}$ 的细粒子区有 1 个峰,峰值在 $0.25\sim0.5 \mu\text{m}$ 处,在大于 $1 \mu\text{m}$ 的粗粒子区有 1 个峰,峰值在 $4\sim8 \mu\text{m}$ 处。当远方沙尘飘浮到北京时,Al 和 20 种元素浓度之和在粗粒子区域明显升高,而 S 和 Pb 的粒径分布变化不大。当本地扬尘起来时,Al、Pb 和 20 种元素的浓度之和在大于 $16 \mu\text{m}$ 的粗大粒子区迅速上升,表示

人为污染的元素 Pb 的浓度在大于 $16 \mu\text{m}$ 的粗大粒子区迅速上升。它可能是由于前些年使用含铅汽油产生的沉积在土壤里的污染物被扬起的缘故。

2.2 颗粒物浓度随时间的变化

自动步进采样器设定步进时间为 3 h, 采样流量为 1 L/min, 连续进行了 138 h。PIXE 分析得到了 20 种元素的浓度随时间的变化。图 2 中示出了 Al、S、Pb 3 种元素的浓度随时间的变化, 其中, Pb 浓度扩大 10 倍。从图 2 中可以看到, 元素 S 和 Pb 的浓度呈明显的昼夜变化。这和附近的燃煤热电厂白天和夜里供热不同有关。

2.3 绝对主因子分析

用最大方差旋转因子分析法解析颗粒物成分, 结果列于表 2。

对 PIXE 分析得到的由自动步进采样器采集的 46 个样品中的 20 个元素的浓度数据作绝对主因子分析^[8], 得到了 5 个主因子。5 个因子浓度随时间的变化示于图 3。这 5 个因子(因子 1—5)的贡献率分别为 22%, 21%, 20%, 14% 和 10%。从表 2 的因子负荷可知, 因子 1

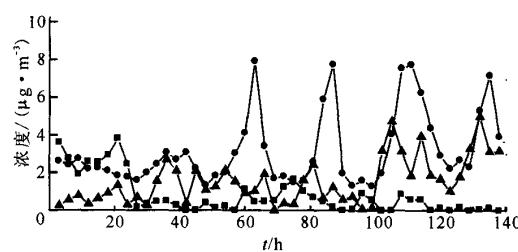


图 2 Al、S、Pb 3 种元素的浓度随时间的变化

Fig. 2 Time dependence

of concentrations of Al, S, Pb

■—Al; ●—S; ▲—Pb

主要受元素 S、Cl、K 和 As 影响, S 和 As 是燃煤的指标元素, 因此它代表燃煤的贡献。因子 2 与 Mn、Fe 等元素高度相关, 推出它代表炼钢厂的贡献。从图 3 中看到当因子 1 呈极大时, 因子 2 呈极小, 反之亦然。这是因为在采样点的西边有首钢厂, 在东北边有燃煤热电厂, 当刮西风时从炼钢厂来的颗粒物能到达采样点, 而从热电厂来的颗粒物很难到达采样点, 当刮东北风时情况则相反。因子 3 中 Al、Si、Ca 和 Fe 的负荷很大, 这些元素是典型的地壳元素,

表 2 用最大方差旋转因子分析法解析颗粒物成分

Table 2 Aerosol component resolution by factor analysis and varimax rotation

元素	测量浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)		因子负荷/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)					因子浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)				
	平均值	标准偏差	F1	F2	F3	F4	F5	F1	F2	F3	F4	F5
Al	8.00	0.64	-0.13	-0.26	0.84	-0.23	0.25	-0.64	-3.3	9.83	-3.01	3.58
Si	26.6	0.49	-0.05	-0.15	0.93	-0.10	0.19	-0.67	-4.5	25.9	-3.25	6.52
S	31.8	0.38	0.76	0.54	-0.02	-0.9	0.17	7.29	12.8	-0.40	-2.29	4.80
Cl	2.73	0.23	0.89	-0.09	0.12	0.05	-0.12	2.50	-0.65	0.78	0.42	-0.99
K	44.1	0.31	0.93	0.11	-0.00	-0.00	0.22	23.8	6.85	-0.09	-0.11	16.1
Ca	14.2	0.37	0.46	0.09	0.45	0.29	0.59	1.51	0.71	3.46	2.49	5.62
Ti	1.62	0.14	-0.05	-0.43	0.25	-0.08	0.77	-0.04	-0.87	0.50	-0.19	1.85
Mn	0.61	0.08	0.14	0.87	0.28	-0.03	-0.08	0.04	0.55	0.16	-0.02	-0.06
Fe	11.6	0.23	0.19	0.58	0.74	-0.01	0.04	0.64	4.83	5.82	0.09	0.41
Co	0.21	0.04	0.19	0.49	0.74	-0.18	-0.14	0.02	0.11	0.16	-0.04	-0.03
Cu	0.27	0.08	0.04	-0.18	-0.13	0.97	0.03	0.01	-0.05	-0.04	0.30	0.01
Zn	0.36	0.17	0.15	0.11	-0.16	0.96	0.01	0.46	0.79	-1.1	7.29	0.11
As	0.28	0.02	0.58	0.65	-0.05	0.15	0.09	0.08	0.22	-0.02	0.05	0.04
Se	0.20	0.02	0.75	0.26	-0.06	0.37	0.08	0.06	0.06	-0.01	0.08	0.02
Br	0.22	0.04	0.31	0.50	-0.01	0.08	0.65	0.02	0.09	-0.00	0.01	0.14
Pb	1.53	0.26	0.02	0.83	-0.22	-0.06	-0.4	0.01	1.23	-0.32	-0.09	-0.08

注: F 表示因子

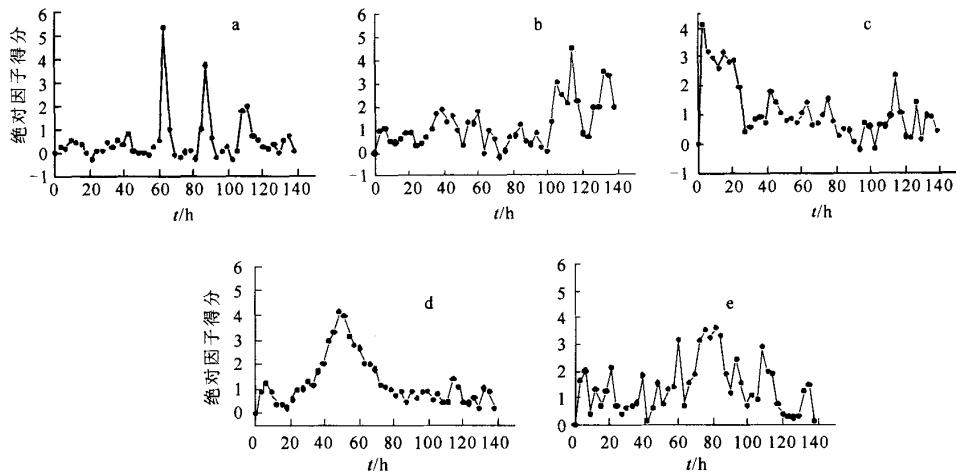


图 3 5 个因子浓度随时间的变化

Fig. 3 Time dependence of factor 1-5 of Beijing aerosol

a—因子 1; b—因子 2; c—因子 3; d—因子 4; e—因子 5

它代表土壤源的贡献。因子 4 随时间变化有一约 72 h 的周期, 它对应高空的一个气流变化, 因此, 推测它代表从远处飘来的颗粒物。因子 5 与 Ca、Ti 元素密切相关, 它代表建筑工地的贡献。建筑工地白天工作, 夜里停工。因此, 因子 5 呈现明显的昼夜变化。

3 结束语

PIXE 分析与分级采样器、步进式采样器相结合可以得到大气颗粒物的粒径分布谱和颗粒物浓度随时间的精细变化。由 PIXE 分析得到的数据进一步作统计分析可以分解出大气颗粒物的来源, 以及它们的贡献率。与常规化学分析方法相比, 它能从大气颗粒物中获取更丰富、更精细的信息。

参考文献:

- [1] JOHANSSON S B S, JOHANSSON T B. Analytical application of particle induced X-ray emission[J]. Nucl Instrum Methods, 1976, 137: 473-516.
- [2] ZHU Guanghua, WANG Xinfu, SHEN Xinyin. Characterization of size distributions of elemental mass concentrations in atmospheric aerosols derived from different sources[J]. Nucl Instrum Methods, 1993, B75: 245-248.
- [3] TABACNIKS M H, ORSINI C Q, MAEN-HAUT W. PIXE analysis of atmospheric particulate matter in glass fibre filters[J]. Nucl Instrum Methods, 1993, B75: 262-265.
- [4] ZHANG Renjian, XU Yongfu, HAN Zhiwei. A comparison analysis of chemical composition of aerosols in the dust and non-dust periods in Beijing[J]. Advances in Atmospheric Sciences, 2004, 21(2): 300-305.
- [5] ZHANG Xiaoye, ZHANG Guangyu, ZHU Guanghua, et al. Elemental tracers for Chinese source dust[J]. Science in China (D), 1996, 39 (5): 512-521.
- [6] ZHU Guanghua, WANG Guangpu. Investigation of the particle derived from indigenous zinc smelting using PIXE analytical technique[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, 1998, B136-B138: 966-969.
- [7] FORMENNTI P, Van Den HEEVER D J, AN-NEGARN H J. Source profile derivation for an arc welding shop using time sequenced sampling and PIXE analysis[J]. Nucl Instrum Methods Phys Res, 1998, B 136-B138: 961-965.
- [8] MIRANDA J, CHAILL T A, MORALES J R. Application of PIXE to source identification of atmospheric aerosols[J]. Atmos Environ, 1994, 28: 2 299-2 306.