

北京部分地区植物叶面滞尘的XRD研究

马辉 虎燕 王水锋 郭敬华

北京师范大学 北京 100875

摘要: 植物的叶面滞尘在一定程度上可以反映一个地区的环境质量, 因而, 滞尘的成分已越来越为环境工作者所关注。本工作对北京不同地区的典型植物叶面滞尘进行了调研。利用X-射线衍射仪对滞尘中的无机盐进行了定性相分析, 并使用基体冲洗法(X值法)进行了定量相分析。分析结果表明: 滞尘成份与采样地点的环境条件有关。对于同种植物, 叶片离地面越近, 叶面滞尘中沙石类物质含量越高; 背公路面样品的无机盐含量高于朝公路面的。同种植物的滞尘量为首钢地区最高, 北师大校园次之, 定陵最低。测试树种滞尘能力由高到低依次为: 柏类、杉类、松类。

关键词: 叶面滞尘 X射线衍射(XRD) 定性相分析 定量相分析 基体冲洗法(X值法) 无机盐

北京地处沙尘源地下游, 每年都受到不同程度的沙尘天气的影响^[1]。上游尘源地主要是蒙古国和我国的内蒙古等地的沙漠边缘和沿途退化草原以及风蚀农田等生态脆弱区。此外, 北京周边乃至市区内的裸露地表和施工工地也是一个沙尘来源。

目前, 对沙尘各方面情况的研究越来越多, 主要针对降尘及气溶胶样品^[2]。杨东贞^[3]等人对1990年4月两次沙尘暴天气过程的特征及形成原因进行了分析发现,

沙尘气溶胶中以地壳元素为主, 以Si, Al, Ca为代表, 主要集中于大粒子($d > 2.1 \mu\text{m}$)中; 一些人为排放污染元素, 以S, As为代表, 主要分布在小粒子($d < 2.1 \mu\text{m}$)中, 在沙尘暴期间富集程度大大下降。沈振兴^[2]等人对大气粉尘样品的XRD定性研究发现, 石英、长石、方解石、白云石、伊利石等的衍射峰明显可见。伦小秀^[4]等人通过X射线衍射法对1999-2000年北京大气颗粒物的化学组成进行分析发现, 细颗粒物中, 硫酸盐含量较高, 主要是 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, 其中 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 主要来自扬尘; 粗颗粒物多为 SiO_2 , CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$,

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等矿物。

人们对叶面尘也进行了研究^[5], 主要集中在污染物的叶面吸收机理、叶面与空气平衡以及利用叶积累量指示空气污染程度等方面, 并取得了一系列进展。本工作利用X射线衍射仪对北京不同地区的典型植物叶面滞尘的成分进行了定性研究, 定量分析了其中主要的无机成分, 并尝试确定各成分的来源。

一、实验

1. 实验的理论依据^[6, 7]:

X射线衍射仪是用于对晶体材料(固体材料的绝大部分都是晶体材料)物相组成进行定性、定量分析的大型仪器, 是目前物相分析中常用、成熟、准确而可靠的测试方法。

每种晶体材料都有其特征的衍射谱, 反之, 不同的衍射谱代表着不同的物相。如同人的指纹一样, 故衍射谱也称指纹图谱。如果是多种物相组成的混合试样, 那么其衍射谱就是各个物相衍射谱简单叠加而成的混合衍射谱, 通过对分析就可确定该混合试样中的各种物相组成。

而每种晶体材料所产生的衍射强度是与其在混合物中所占体积或重量正相关的, 设多相物质含有N个相, 待测相j含量用体积分数 V_j 表示时, 其某一衍射线(hkl)强度公式为:

收稿日期: 2007-08-20

作者简介: 马辉, 男, 本科, 高级工程师。

$$I_j = CK_j \frac{W_j}{\rho \sum_m W_m \mu_m} \quad (1-1)$$

当待测相含量用重量分数 W_j 表示时,

$$I_j = CK_j \frac{W_j}{\rho \sum_m W_m \mu_m} \quad (1-2)$$

其中, $C = \frac{1}{32\pi R} I_0 \frac{e^4}{m^2 c^4} \lambda^2 \cdot \frac{1}{2}$, $K_j = \frac{1}{\lambda^2} F_{\text{int}}^2 P_{\text{w}} \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} e^{-2\theta}$, 为第j相的密度, ρ 为多相混合试样的密度, μ_m 为质量吸收系数。

通过X射线粉末衍射法进行定量分析的方法主要有: 外标法、内标法、直法接比较、无标法、基体冲洗法(K值法)等等。

基体冲洗法(K值法): 1974年F. H. 钟(Chung)对内标法作了改进, 在推导过程中把强度公式中各吸收系数用其他量取代, 好像把吸收效应从基体中冲洗出去, 因此称为基体冲洗法。此外, 由于K值与内标的加入量无关, 基体冲洗法也被称为K值法。此法应用方便, 故被广泛应用, 本实验的定量相分析即使用了此法。

K值可以查检索手册, 也可用计算法求得, 本实验中使用了实测的K值。取纯j相和参考物质s(重量百分数分别为 W_j 、 W_s)制成测K值试样, 选两相最强线或强度相差不大的衍射线, 测出积分强度比, 则

$$K'_s = \frac{I_s W_s}{I_j W_j} \quad (1-3)$$

在原待测样中混入重量百分数为 W_s 的参考物质制成混合试样, 此时j相含量由 W_j 变为 W'_j , 选用测 K'_s 值时所用的波长及衍射面, 测出其积分强度 I_j 、 I_s , 则

$$W'_j = \frac{I_j W_s}{I_s K'_s} = \frac{I_j W_s}{I_s K'_s} \quad (1-4)$$

$$W'_j = \frac{W'_j}{1-W'_j} \quad (1-5)$$

需要注意的是, 测待测相的积分强度所选的衍射峰一定要与测该相K值时所用的衍射峰一致, 只有这样, K值才是一个常数。

2. 样品的采集、处理、制样及测试:

共采集了两批样品: 2004年8月的样品; 2005年3月的样品

2004年8月的样品: 本批样品在北京师范大学校园、二环阜成门、复兴门以及海淀区五环外的杨庄西采集(由北师大资源学院提供)。采集的叶片用蒸馏水清洗干净, 将洗脱液加热至水分完全蒸发, 取得干燥的滞尘样品, 共14份。每份样品用分析天平称取0.2g左右, 再掺入一定量的Si粉作参考物质, 用乳钵研磨1小时, 研细混匀后, 制样, XRD测试。为消除仪器误差, 每个标样扫描三遍。根据式(1-4), (1-5)计算各无机成分的含量。

2005年3月的样品: 本批样品中, 定陵和首钢的采于3月30日, 师大校园和南院的采于3月31日, 均在今春第一次降雨之前, 可以认为是较长时间积累的结果。定陵的样品采于定陵后的山上, 首钢和师大的大部分样品采自道旁(师大校园的侧柏和云杉离道路约5米)。采样高度除大叶黄杨及特别注明的外, 均为距地面约2m处, 共20份样品。

叶片采集后, 尽可能保持原状运回实验室, 进行前处理。每份样品用约300ml蒸馏水分三次清洗, 前两遍用软毛刷洗, 尽量将叶片上的滞尘全部刷下, 同时, 也要防止叶片组织被刷下, 第三遍只用蒸馏水洗。将三遍的洗脱液全部转移至一500ml烧杯内, 在电炉上加热促使水分蒸发。当水剩余约10ml时, 将其转入蒸发皿中, 95℃水浴蒸干, 称重。之后, 每份样品用分析天平称0.2g左右, 再掺入一定量的Si粉作参考物质, 在乳钵内研1小时, 使其研细混匀, 作定量分析。为消除仪器误差, 每个标样扫描三遍。再根据式(1-4), (1-5)计算各无机成分的含量。

选取首钢的大叶黄杨、侧柏、定陵的侧柏以及北师大科技楼前的油松这四份叶面滞尘样品做电感耦合等离子体光谱分析(Inductively coupled plasma-AES, ICP), 所用设备为法国JY公司ULTIMA型电感耦合等离子体光谱仪, 仪器的主要工作参数:

发生器功率: 1kw 反射功率: <5w

冷却气流量: 12L/min 护套气流量: 0.2L/min

样品提升量1mL/min 观测高度: 12mm

载气流量: 0.82L/min 雾室压力: 298kPa

这四份样品中, 首钢的样品在用HF、HClO₄和HNO₃处理后仍有少许黑色不溶物, 对其也进行了XRD分析。

本文所有XRD测试均使用荷兰帕纳科(PANalytical)公司配置超能探测器的X' Pert Pro MPD X射线衍射仪进行, 实验基本条件: Cu靶K α 辐射 管压: 40kV管流: 40mA

入射光路: 发散狭缝1°, 防散射狭缝2°, 衍射光路: 防散射狭缝6.6°

二、结果与讨论

由1#样品的谱图(见附录图1)寻峰可以检出SiO₂、CaCO₃、CaMg(CO₃)₂、CaSO₄·2H₂O、NaCl以及长石、粘土矿物等。2#~2#样品检出了NaCl和CaSO₄·2H₂O(见附录图2), 而3#~2#样品检出了NaCl和NH₄Cl(见附录图3), 样品的谱线和标准谱线吻合较好。

此外, 几个主要无机相的独立的峰在2θ<35°时均已出现, 因此之后的定量分析扫描范围(2θ)定为8°~35°。

由附录图3可知,降尘中含有 NH_4Cl ,只是量极少,使用无水乙醇作溶剂溶出后, NH_4Cl 被富集,可以定性的被检测到。

2004年8月样品的结果分析

师大校园杨树的衍射谱图见附录图4,可以看到 SiO_2 , CaCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaCl 以及长石的明显的衍射峰。不同地点叶面滞尘衍射谱图对比见附录图5。各样品无机盐含量如图1所示。

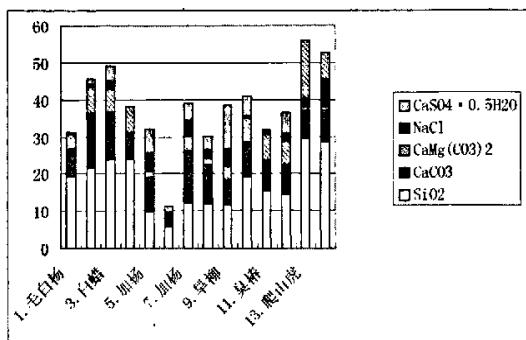


图1 2004年8月各样品无机盐含量

由图1可以看出,采自师大南院核桃树叶上的滞尘样品(样品6)中无机盐含量极低,可能是因为核桃树叶本身分泌油脂很多,影响了无机盐的相对含量。

13和14号样品无机盐含量较高,并且 SiO_2 的含量明显高于其他样品,说明近地面的叶面滞尘受地表扬尘的影响较大。

对比2, 3, 8, 9这四份样品的无机盐含量可以发现,背向公路的叶面滞尘中的无机盐含量高于朝向公路的,可能是因为朝向公路面的叶面滞尘受机动车尾气或其它因素影响,导致其成分中有机物含量较高,所以可测得的无机相的含量就偏低。

除去6, 13, 14这三份比较特殊的样品,对比不同采样地点的无机盐含量可以看出,采自杨家庄西的样品中的无机盐含量高于师大校园和二环周边地区的,可能和不同地区空气中的沙尘含量有关,杨家庄西当地空气中的沙尘含量相对较高,导致该地叶面滞尘中无机盐含量较高。此外,滞尘颗粒物的粒度也会对结果产生一定影响,粒度越细,所含矿物种类越少^[8],而且非晶态组分的含量越高。

注:1~4号样品采自杨家庄西,5~6号样品采自师大校园,7~10号样品采自二环阜成门,11~14号样品采自二环复兴门;2号和8号样品采自朝向公路的叶片,3号和9号样品采自背向公路的叶片。

2005年3月样品的结果分析:

在对本批样品做定性分析时发现,采自首钢的样品中均含有 PbS 和 Fe_2O_3 ,可能还含有 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$,其中大叶黄杨叶面滞尘的XRD谱图见附录图5,可以看到 PbS 和 Fe_2O_3 的明显的衍射峰, $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 没有非常独立的峰,但样品的谱线和 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 的标准谱线对比比较吻合。

本批样品各无机盐含量如图2所示。

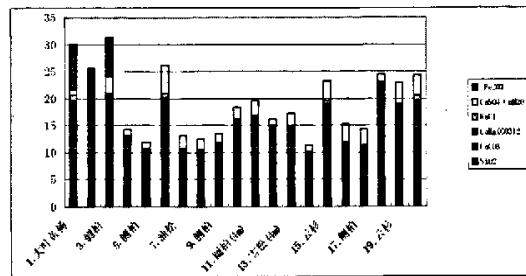


图2 2005年3月各样品无机盐含量比较

注:1~3号样品采自首钢,4~5号样品采自定陵,5~15号样品采自师大校园,16~20号样品采自师大南院。 $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的量为 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 含量的和。

所选的四份样品的元素分析结果如表1所示:

表1 2005年3月个别样品的ICP分析结果

样品信息	金属元素百分含量($\times 100$)								
	Pb	Fe	Mg	Ca	Al	Mn	K	Zn	Mn
首钢大叶黄杨	11.14	5.26	8.82	17.6	1.74	1.522	0.1471	0.1195	0.0247
首钢柳柏	8.78	4.65	9.07	16.1	8.87	1.201	0.1023	0.0848	0.0215
定陵柳柏	2.44	3.45	5.06	13.8	9.07	1.716	0.0429	0.0380	0.0139
师大科技楼前柳柏	2.21	3.12	6.96	7.31	9.19	1.621	0.0356	0.0289	0.0112

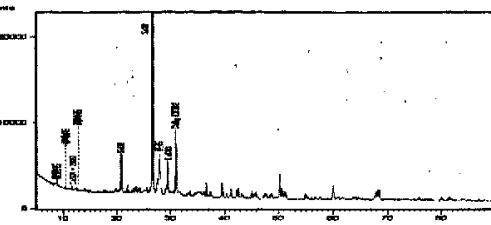
从图2可以看出,对于同一树种来说,首钢的样品中无机盐含量最高,而且主要源于 Fe_2O_3 的贡献。通过定性分析发现, Fe_2O_3 和 PbS 是首钢地区特有的。在定陵和师大的样品中,也含有Pb和Fe这两种元素,但含量远低于首钢的样品。此外,首钢的样品中Zn和Mn这两种元素的含量也比其它样品高,将ICP实验后残留的黑色不溶物进行XRD分析发现其中含有 $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2$,也证明了这一点。

2004年8月的样品中,硫酸钙均以 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的形式存在,而2005年3月的样品中,硫酸钙同时以 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 这两种形式存在,以 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为主,可能是2004年8月的样品在烘干以及研磨过程中 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 全部失水变成了 $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

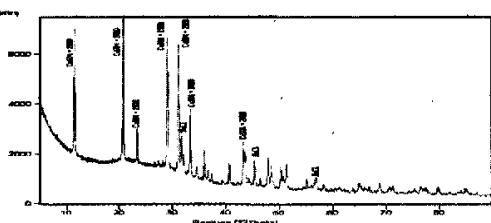
滞尘的成分是复杂的，已测得的无机盐只是其中含量较高的一部分，其他非晶态的物质以及含量极低的晶态物质无法检出，因此测出的无机盐总量比实际偏低。

滞尘的各成分中， SiO_2 、 CaCO_3 、 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ 是沙石的主要成分。硫酸钙与气态污染物 SO_2 的排放密切相关^[4,9]，来源于扬尘或工业排放的 CaCO_3 颗粒在空气中与 SO_2 、 H_2SO_4 或者硫酸盐发生化学反应生成硫酸钙。另外，燃煤脱硫过程和石灰石建筑物的风化也会有硫酸钙产生。

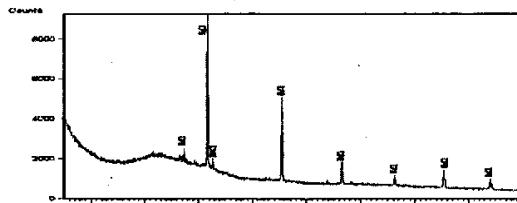
以下是本文有关附图



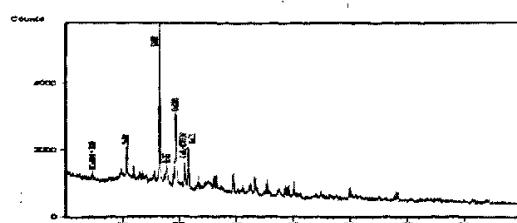
附图1 1# 样品 XRD 谱图



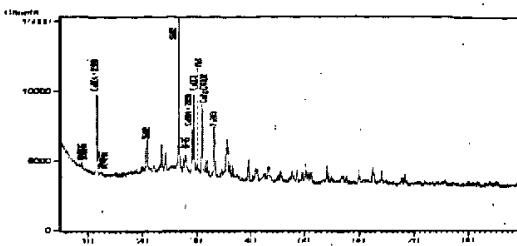
附图2 2# -2 样品 XRD 谱图



附图3 3# -2 样品 XRD 谱图



附图4 2004年8月师大校园加杨叶面滞尘 XRD 谱图



附图5 2005年3月首钢大叶黄杨叶面滞尘 XRD 谱图

参考文献

- [1] 方修琦, 李令军, 谢云. 沙尘天气过境前后北京大气污染物质质量浓度的变化[J]. 北京师范大学学报(自然科学版), 2003, 3
- [2] 沈振兴, 张小曳, 曹军骥. 大气粉尘样品的矿物分析方法初探[J]. 岩矿测试, 2003, 3
- [3] 杨东贞, 王超, 温玉璞. 1990年春季两次沙尘暴特征分析[J]. 应用气象学报, 1995, 1.
- [4] Lun Xiaoxiu, Zhang Xiaoshan, Mu Yujing et al. Size fractionated speciation of sulfate and nitrate in airborne particulates in Beijing, China. Atmospheric Environment, 2003, 37
- [5] 焦杏春, 左谦, 曹军. 城区叶面尘特性及其多环芳烃含量[J]. 环境科学, 2004, 2
- [6] 丘利, 胡玉和. X射线衍射技术及设备[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999
- [7] 理学电机株式会社分析中心编集, 浙江大学分析测试中心组织编译[M]. X射线衍射手册. 1987
- [8] 时宗波, 龙义, 李红. 北京市西北城区取暖期环境大气中 PM_{10} 的物理化学特征[J]. 环境科学, 2002, 1
- [9] 肖锐, 刘咸德, 梁汉东. 北京市春夏季大气气溶胶的单颗粒分析表征[J]. 岩矿测试, 2004, 2

(致谢北师大资源学院刘连友教授、王蕾博士提供的样品和给予的帮助)