

文章编号:0427-7104(2003)03-0257-05

# 沙尘暴细颗粒物无机组分的漫反射红外傅立叶转换光谱(DRIFTS)研究

朱 彤, 丁 杰, 徐冰焯, 胡 敏, 李 怡, 李 雷

(北京大学 环境学院 环境模拟与污染控制国家重点实验室, 北京 100871)

**摘 要:** 根据 2002 年春季沙尘暴细颗粒物无机组分的漫反射红外傅立叶转换光谱, 确定了沙尘暴颗粒物中含有碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和  $\text{SiO}_2$  类物质, 并与透射红外光谱进行了比较. 定量测定了沙尘暴期间细颗粒物中  $\text{NO}_3^-$  的含量, 与离子色谱结果一致, 从而建立了直接测定大气颗粒物无机组分的漫反射红外傅立叶转换光谱方法.

**关键词:** 沙尘暴;  $\text{PM}_{2.5}$ ; DRIFTS; 碳酸盐; 硝酸盐; 硫酸盐; 定量分析

**中图分类号:** X 513      **文献标识码:** A

漫反射是光线照射到样品上时部分光线经折射进入样品内部, 与样品分子发生反射、折射、散射和吸收作用, 最后由样品表面辐射散向空间各个方向的现象. 由于漫反射光会与样品分子发生作用, 因此载有样品分子的结构信息, 这是漫反射光谱技术的工作基础. 由于高效收集漫反射光的光学附件近来得到快速的发展, 结合傅立叶变换红外光谱仪高光通量和高信噪比的优点, 使得漫反射红外技术得到了广泛的应用. 与常规的透射法相比, 漫反射红外光谱法不需要特殊制样, 在红外光强较弱的情况下, 可以检测颜色较深及膜较厚的样品, 因而可以对粉末状固态样品的基团及分子结构进行定性和定量分析, 如对煤炭、水泥、高岭土、氯化硅和碳酸钙等无机物以及碳水化合物和咖啡因等有机物的测定<sup>[1]</sup>.

目前漫反射红外傅立叶转换光谱 (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic DRIFTS) 已经成功地应用在催化剂、气-固反应动力学和机理的研究<sup>[2]</sup>等. 在大气环境化学领域, 利用 DRIFTS 分析大气颗粒物成分, 以及气体在颗粒物表面多相化学反应等方面的工作开展得较少. Vogt 等<sup>[3,4]</sup>利用 DRIFTS 研究了  $\text{HNO}_3$  和  $\text{NO}_2$  在  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaBr}$  颗粒表面的多相反应, 观察到在反应的初期有独特的硝酸盐吸附带, 并发现, 在湿度低于潮解点的时候, 它们的表面存在着准液体层, 其作用是重新恢复表面的活性. Ullerstam 等<sup>[5]</sup>用 DRIFTS 研究了  $\text{SO}_2$  在矿物灰尘表面的反应机理和摄取动力学, 观察到  $\text{SO}_2$  在颗粒物表面结合形成亚硫酸盐, 在存在  $\text{O}_3$  时反应得到很大增强, 并发现水蒸汽可以使表面恢复活性.

本项工作利用 DRIFTS 对 2002 年北京春季沙尘暴颗粒物中部分无机组分进行定性、定量分析, 同时利用离子色谱测定颗粒物中水溶性离子, 并与红外光谱研究方法进行对比.

## 1 实验

### 1.1 沙尘暴颗粒物的采集

实验利用 2 台 Anderson<sup>TM</sup> 大体积 ( $1.3 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ ) 采样器在北京大学校内用石英纤维膜 ( $20 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$ ) 分别采集  $\text{PM}_{2.5}$  和  $\text{PM}_{10}$  颗粒物样品, 采样位置距离地面 15 m, 样品采集过程的天气情况和颗粒物质量浓度见表 1.

收稿日期: 2003-04-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20077001, 20177002); 国家杰出青年科研基金资助项目(49925513)

作者简介: 朱 彤(1962—), 男, “长江学者奖励计划”环境科学特聘教授, 博士生导师.

## 1.2 仪器

实验用红外光谱仪为 Thermo Nicolet Xenus 670, 漫反射采用美国 Harrick 公司生产的“Praying Mantis” 椭面镜汇聚附件, 检测器选用 MCT. 样品定性分析分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 128 次, 定量分析分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 64 次.

表 1 样品采集过程的天气情况和颗粒物质量浓度

Tab. 1 Meteorological condition in Beijing during 24-h period sample collection dates and mass concentration of  $\text{PM}_{2.5}$

采样日期	天气情况	$\rho(\text{PM}_{2.5})/(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$
2002-03-15	小沙尘暴	3 680.66
2002-03-16	晴	817.10
2002-03-20	大沙尘暴	8 029.40
2002-03-21	晴	1 480.51
2002-03-24	晴	515.96

注:  $\rho(\text{PM}_{2.5})$  为  $\text{PM}_{2.5}$  的平均浓度.

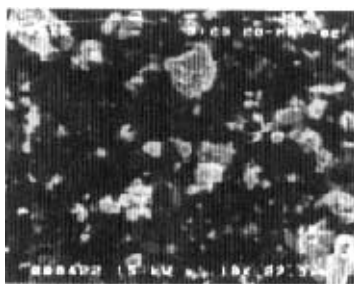
## 1.3 试剂及实验方法

实验所用  $\text{KBr}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{SiO}_2$  均为分析纯试剂. 将石英膜上沙尘暴颗粒物定量转移到溴化钾中, 研磨混合均匀后进行漫反射和透射红外光谱分析, 进行定量分析时每个样品需要重复测试 3~6 次.

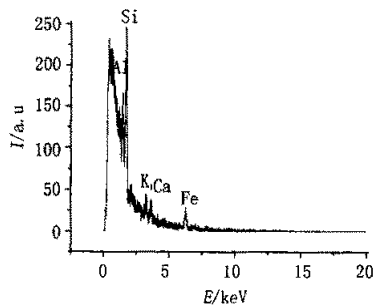
## 2 实验结果与讨论

### 2.1 表面分析

利用扫描电子显微镜(SEM)对采集的沙尘暴颗粒物进行形貌分析(见图 2), 能谱分析(EDS)结果表明颗粒物主要是由 Si、Al、K、Ca、Fe 等地壳元素组成, 同时颗粒物中含有 S 等元素, 说明沙尘暴细颗粒物主要是由地表矿物质组成.



a. 沙尘暴形貌分析



b. 沙尘暴能谱分析

图 2 沙尘暴细颗粒物形貌及能谱分析

Fig. 2 SEM and EDS analysis of fine particles in sand dust storm

### 2.2 DRIFTS 定性分析

图 3(a)(见第 259 页)是 2002 年春季 3 月份的 15~24 日大气中细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ )的漫反射红外傅立

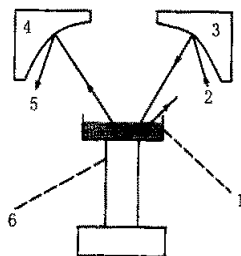


图 1 漫反射附件示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the DRIFTS attachment

1. 颗粒物样品; 2. 红外光入口; 3. 入射光椭面镜;  
4. 出射光椭面镜; 5. 红外光出口至检测器; 6. 样品台

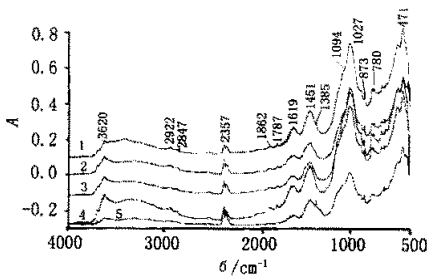
叶转换光谱,其中3月15日和3月20日为沙尘暴天气,3月20日为强沙尘暴天气.与CaCO<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>、(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、SiO<sub>2</sub>等标准物质的DRIFTS谱图(图3b)对比可知,这期间大气中细颗粒物都含有碳酸盐、硫酸盐及SiO<sub>2</sub>等物质,CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>峰位置在1455,875,1790,2810,2910 cm<sup>-1</sup>;SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在1080 cm<sup>-1</sup>处为不对称伸缩振动峰;SiO<sub>2</sub>峰位置在1031,800,475,1031 cm<sup>-1</sup>吸收峰与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>振动峰有部分重叠.3月15日和3月24日PM<sub>2.5</sub>样品在1384 cm<sup>-1</sup>存在吸收峰,为NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的不对称伸缩振动峰;在3100 cm<sup>-1</sup>处存在很宽的吸收峰,是NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的特征吸收峰.3月16,20,21日PM<sub>2.5</sub>的细颗粒物样品没有检测到NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,3月15~24日PM<sub>10</sub>细颗粒物样品中也没有检测到NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.以上结果说明硝酸盐、铵盐主要存在于细颗粒物中,这与Cunningham<sup>[6,7]</sup>、梁咏梅<sup>[8]</sup>等采用透射红外光谱研究大气颗粒物的结果一致.在沙尘暴天气时,大气中颗粒物主要是长距离输送而来的矿物质,局地来源较少,而硝酸盐和铵盐主要是局地形成的二次气溶胶,因此在沙尘天气,大气颗粒物中硝酸盐和铵盐的含量很低,甚至没有.表2为颗粒物水溶性离子的离子色谱分析结果,与DRIFTS定性结果相符,但当NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量较低时,DRIFTS未能检出.

表2 PM<sub>2.5</sub>颗粒物水溶性离子的离子色谱分析

Tab.2 Ion chromatographic analysis of dissoluble ion of PM<sub>2.5</sub> particles

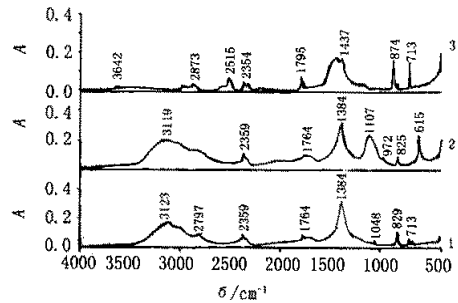
采样日期	μg·m <sup>-3</sup>		
	ρ(NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	ρ(NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	ρ(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
2002-03-15	2.02	1.33	5.58
2002-03-16	0.00	0.38	1.45
2002-03-20	0.00	1.01	5.20
2002-03-21	0.37	0.38	1.44
2002-03-24	2.61	2.48	2.42

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>,3月15~24日PM<sub>10</sub>细颗粒物样品中也没有检测到NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.以上结果说明硝酸盐、铵盐主要存在于细颗粒物中,这与Cunningham<sup>[6,7]</sup>、梁咏梅<sup>[8]</sup>等采用透射红外光谱研究大气颗粒物的结果一致.在沙尘暴天气时,大气中颗粒物主要是长距离输送而来的矿物质,局地来源较少,而硝酸盐和铵盐主要是局地形成的二次气溶胶,因此在沙尘天气,大气颗粒物中硝酸盐和铵盐的含量很低,甚至没有.表2为颗粒物水溶性离子的离子色谱分析结果,与DRIFTS定性结果相符,但当NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量较低时,DRIFTS未能检出.



(a) 沙尘暴颗粒物

1. 2002-03-15; 2. 2002-03-16  
3. 2002-03-20; 4. 2002-03-21; 5. 2002-03-24



(b) 纯物质

1. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>; 2. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> + (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3. CaCO<sub>3</sub>

图3 漫反射红外傅立叶转换光谱

Fig.3 DRIFTS spectra: a) particulate matters of sand dust storm; b) pure substances

### 2.3 DRIFTS 定量分析

将硝酸铵分散在溴化钾中,测定不同硝酸铵含量的漫反射红外傅立叶转换光谱.定量峰选择NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在1384 cm<sup>-1</sup>处的特征吸收峰,标准曲线见图4,利用该标准曲线计算3月15,24日实际大气中PM<sub>2.5</sub>样品的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量,结果见表3.图4中S=0.025+6.08C, R<sup>2</sup>=0.98,SD=0.26.

从分析结果来看,漫反射傅立叶转换红外光谱方法对大气颗粒物中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>可以进行定量分析,与离子色谱法的分析结果相符.但是由于颗粒物粒径、样品压实密度等因素对漫反射的散射系数和吸收系数有一定影响<sup>[9,10]</sup>,因此在进行定量分析过程中要保证实验条件的一致性,这样才能保证实验结果的重现性、准确性和可靠性.

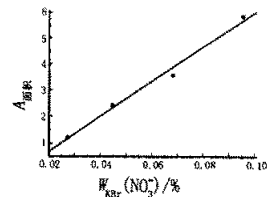


图4 DRIFTS测定的NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在1384 cm<sup>-1</sup>峰面积的标准曲线

Fig.4 Standard curve of 1384 cm<sup>-1</sup> peak area of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> measured by DRIFTS

表 3  $\text{PM}_{2.5}$  样品中  $\text{NO}_3^-$  DRIFTS 定量分析Tab. 3 Quantitative analysis of  $\text{NO}_3^-$  in  $\text{PM}_{2.5}$  samples

$t_{\text{采样}}$	$V_{\text{采样}}/\text{m}^3$	$m_{\text{颗粒}}/\text{mg}$	$w_{\text{颗粒}}/\%$	$A_{\text{吸收}}$	$w_{\text{DR}}(\text{NO}_3^-)/\%$	$w_{\text{GC}}(\text{NO}_3^-)/\%$
2003-03-15	1 120	3 680	4.1	0.15	0.053	0.04
2003-03-24	1 579	810	1.73	0.43	0.41	0.48

注:  $V_{\text{采样}}$  为采样体积;  $m_{\text{颗粒}}$  为颗粒物总重量;  $w_{\text{颗粒}}$  为 KBr 中颗粒物的质量百分数;  $A_{\text{吸收}}$  1 384  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰面积;  $w_{\text{DR}}$  为 DRIFTS 测定的颗粒物中  $\text{NO}_3^-$  的含量;  $w_{\text{GC}}$  为离子色谱测定的颗粒物中  $\text{NO}_3^-$  含量。

## 2.4 透射红外光谱方法与漫反射傅立叶转换红外光谱方法的比较

用透射红外光谱对固体物质进行定量分析已经建立了比较完善的方法<sup>[11]</sup>, 在定量测定大气中颗粒物组分方面也开展了较多的研究。因此, 在进行 DRIFTS 实验时, 也进行了透射光谱的实验, 比较其在 1 450  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰面积的相关性。从图 5 可知, 透射红外光谱方法与漫反射傅立叶转换红外光谱方法具有良好的线性相关关系, 能够对大气中颗粒物组分进行定量分析。

## 3 结论

利用扫描电子显微镜(SEM)观察了 2002 年春季沙尘暴细颗粒物的表面形貌, 能谱结果表明沙尘暴细颗粒物主要是由地壳矿物质元素组成; 用漫反射傅立叶转换红外光谱(DRIFTS)对颗粒物进行定性分析, 颗粒物含有碳酸盐、硫酸盐及  $\text{SiO}_2$  等物质, 非沙尘天气时在  $\text{PM}_{2.5}$  样品中检测到硝酸盐和铵盐, 并对  $\text{NO}_3^-$  进行了定量分析, 与离子色谱检测结果吻合。同时进行了透射红外光谱方法与漫反射傅立叶转换红外光谱方法的对比, 2 种方法具有良好的线性相关关系, 表明 DRIFTS 能够对大气中颗粒物组分进行定量分析。将漫反射傅立叶转换红外光谱应用到环境科学领域, 不但可以进行大气颗粒物组分的定性、定量分析, 更重要的是可以利用这种方法进行颗粒物与痕量污染气体多相反应的原位实时监测, 研究大气环境多相反应的动力学过程和反应机制。

## 参考文献:

- [1] Jimmy B, Bruno K. Quantitative analysis of mineral powders by DRIFTS: Determination of  $\text{SrCO}_3$  in superconductor precursor powders [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, **51**(11): 1730-1735.
- [2] Klingenberg B, Vannice M A. NO adsorption and decomposition on  $\text{La}_2\text{O}_3$  studied by DRIFTS [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, **21**: 19-33.
- [3] Vogt R, Finlayson-Pitts B J. A diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopic (DRIFTS) study of the surface reaction of NaCl with gaseous  $\text{NO}_2$  and  $\text{HNO}_3$  [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, **98**: 3747-3755.
- [4] Vogt R, Elliott C, Allen H C. Some new laboratory approaches to studying tropospheric heterogeneous reactions [J]. *Atmospheric Environment*, 1996, **30**: 1729-1737.
- [5] Ullerstam M, Vogt R, Langer S, et al. A diffuse reflectance FTIR study of the mechanism and uptake kinetics of  $\text{SO}_2$  on mineral dust[R]. Europe; Eurotrac-2, Individual Annual Reports of CMD, 2001.
- [6] Cunningham P T, Johnson S A. Spectroscopic observation of acid sulfate in atmospheric particulate samples [J].

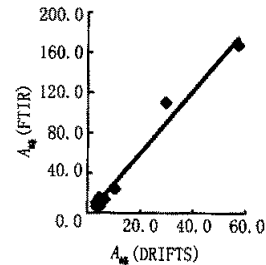


图 5 2002 年 3 月  $\text{PM}_{2.5}$  与  $\text{PM}_{10}$  的 DRIFTS 与透射光谱在 1 450  $\text{cm}^{-1}$  定量峰面积的相关性

Fig. 5 Correlation of 1 450  $\text{cm}^{-1}$  peak area of DRIFTS and transmission FTIR of  $\text{PM}_{2.5}$  and  $\text{PM}_{10}$  in March, 2002  
 $y = 3.0251 x$ ;  $R^2 = 0.9773$

- Science*, 1976, **191**: 77-79.
- [7] Cunningham P T, Johnson S A, Yang R T. Variation in chemistry of airborne particulate material with particle size and time [J]. *Environmental Science and Technology*, 1974, **8**(2): 131-135.
- [8] 梁咏梅, 王美蓉, 大气气溶胶酸式硫酸盐的 FTIR 研究[J]. *环境科学*, 1997, **18**: 9-15.
- [9] Burger T, Kuhn J, Caps R, *et al.* Quantitative determination of the scattering and absorption coefficients from diffuse reflectance and transmittance measurements: Application to pharmaceutical powders [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, **51**(3): 309-317.
- [10] Burger T, Ploss H J, Kuhn J, *et al.* Diffuse reflectance and transmittance spectroscopy for the quantitative determination of scattering and absorption coefficients in quantitative powder analysis [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, **51**(9): 1323-1329.
- [11] 吴谨光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(下卷)[M]. 北京:科学技术文献出版社, 1994. 263.

## Study on Inorganic Components in Particles of Dust Storm with Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic (DRIFTS)

ZHU Tong, DING Jie, XU Bing-ye, HU Min, LI Yi, LI Lei

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control,  
College of Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China)

**Abstract:** Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopic (DRIFTS) was used to analyze inorganic components in  $PM_{2.5}$  and  $PM_{10}$  samples collected during the dust storm in the spring of 2002. Carbonate, nitrate, sulfate and silicon dioxide on the surfaces of the samples were identified with the DRIFTS and the results were compared with that of the transmission FTIR. The  $NO_3^-$  concentrations of the  $PM_{2.5}$  samples of the dust storm were quantitatively measured with the DRIFTS, and the results agree well with that measured with ion chromatograph. The method using the DRIFTS to directly measure inorganic components in airborne particles is proved feasible.

**Keywords:** dust storm;  $PM_{2.5}$ ; DRIFTS; carbonate; nitrate; sulfate; quantitative analysis