

用 XAFS 谱研究隧道颗粒物中元素的种态^{*}

金婵¹ 邹杨¹ 张桂林¹ 谈明光¹ 彭岚¹ 李玉兰¹
陆文忠¹ 李燕^{1;1)} 谢亚宁² 刘涛²

1 (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2 (中国科学院高能物理研究所 北京 100049)

摘要 用 XAFS 谱研究了上海某隧道内外 3 个不同位置的 PM₁₀ 颗粒物样品中铁和铅元素的化学种态. 运用 IFEFFIT 程序对实验数据进行处理分析, 结果显示: 隧道不同位置的颗粒物中铁主要以氧化亚铁、硝酸铁、氧化铁和四氧化三铁的种态存在, FeO, Fe(NO₃)₃ 的含量, 随着隧道的不断深入, 百分比含量不断增加, 而 Fe₂O₃ 却不断减少; 对于铅元素, 主要以二氧化铅、硫酸铅、磷酸铅和少量的氧化铅的种态形式存在, 二氧化铅和硫酸铅的含量, 随着隧道的不断深入, 百分比含量不断增加, 磷酸铅则不断减少.

关键词 XAFS 化学种态 颗粒物

1 引言

大气颗粒物是影响环境的重要因素之一. 其粒径小于 10 μm 的可吸入颗粒物 (PM₁₀), 能被直接吸入体内, 对健康影响很大. 对大气颗粒物的组分研究时, 发现颗粒物对人体健康的影响不仅与所含元素的种类和浓度有关, 还与其化学种态有密切的关系^[1]. 对大气颗粒物化学种态的研究, 还能提供污染物的来源及迁移过程等重要信息, 从而为污染治理方法提供科学依据.

铁是大气颗粒物中的主要元素之一. 这些含铁颗粒物主要来源于扬尘, 工业生产排放, 汽车尾气等^[2]. 铁作为一个过渡元素, 存在两种氧化态, 在自然界中由于铁化合物的催化作用, 导致其他元素发生化学反应, 使其中的一些转变成为有毒的化学状态, 危害人体的健康. 特别是铁的生物效应, 对人民健康有很大的影响^[3]. 对于铅元素, 它可使儿童智力发育不良, 智商下降. 同时它可导致大人和小孩贫血及导致成人外周神经病等^[4]. 美国马里兰州大学水产病理中心统计研究显示美国城市内儿童有 35% 血铅超过美国疾病防治中心 (CDC) 的推荐值 10 μg/100ml. 在 20 世

纪使用有铅汽油年代的中国, 对沈阳、北京、西安等城市的调查发现, 有 85% 的儿童的血铅超过铅中毒标准^[5], 研究发现它与大气中的铅浓度密切相关^[6]. 因铅不是易挥发性元素, 所以大气中的铅主要集中在大气气溶胶中^[7]. 因此, 研究气溶胶颗粒中铅的浓度、化学种态和来源是相当重要的. 它可帮助我们了解当地铅对人们健康影响的程度, 以及如何设法去控制铅的污染.

在我们工作中, 用 XAFS 谱研究隧道内外颗粒物样品中元素的种态. 隧道内部作为一个封闭的体系, 而隧道外部是一个开放的体系, 隧道入口则是这两个体系的过渡体系. 我们主要研究这两个体系及其过渡体系的颗粒物样品中铁、铅元素化学种态, 从而讨论汽车尾气对大气颗粒物的影响. 根据相关文献报道^[1, 3], 选择氧化铁、四氧化三铁、氧化亚铁和硝酸铁作为参考样品, 运用 Principal Components Analysis (PCA) 对隧道颗粒物样品铁元素进行定量分析, 计算各个化学种态的百分比含量, 除此应用 IFEFFIT 软件对铅的 XANES 谱进行最小二乘法拟合, 得到各个化学种态的百分比含量.

^{*} 国家自然科学基金重大项目 (10490182) 和中国科学院知识创新工程项目 (KJCX2-SW-N01) 资助

1) E-mail: LY@SINAP.AC.CN

2 实验方法

2.1 大气颗粒物样品的采集

采用北京地质仪器厂生产的TSP-PM₁₀-PM-2.5-2型大气颗粒物采样器采集PM₁₀样品, 采样器流量为78l/min. 采样时间为2005年2月, 连续采样14天. 颗粒物样品收集于直径为90mm Millipore公司生产的Cellurone滤膜上.

采样地点分别为: 上海某隧道内部离隧道口1500m处、隧道入口处、隧道外部离隧道口200m处. 所有采样点都离地面1.5m高处.

2.2 XAFS实验测量

实验在北京同步辐射实验装置(BSRF)的XAFS实验站上进行. 储存环中电子能量为2.2GeV, 实验过程中电子束流强度为90mA, 光束采用Si(111)平面双晶单色器进行单色化. 单色器扫描选取的能量范围为吸收边前130eV到边后800eV.

参考样品(三氧化二铁、四氧化三铁、硫酸铁、硝酸铁、氯化铁)采用常规的透射法进行测量, 对于含量较低的颗粒物样品, 采用荧光法进行测量. 由于氧化亚铁很容易氧化, 样品制备难度较高, 直接引用XAFS数据图书馆的数据.

测得的XAFS谱用IFEFFIT软件进行扣除本底和、数据归一化处理、 $E-k$ 转换. 同时还运用IFEFFIT软件中的PCA子程序^[8]进行多组分拟合. PCA实质上是由线性代数对奇矩阵分解问题, 即为 $A = E \times V \times w^t$. 其中 E 样品的XAFS谱, 且样品含有的组分未知; V 对应于输出的特征向量, 决定样品中含有的组分; w 是各个组分的百分比含量.

3 实验结果及讨论

为了研究铁和铅在这些样品中的化学种态的变化特征, 实验测得铁和铅元素的XAFS谱, 并结合IFEFFIT程序, 对实验数据进行处理. 在IFEFFIT程序中含有PCA子程序, 它专门用于分析含有多中成分的XAFS谱, 特别适合用于分析含有多种化学种态的环境及地质样品, 得到各个不同组分含的百分比例.

3.1 铁元素的EXAFS分析

图1(A)是铁的一系列参考样品和颗粒物样品的XANES谱. 由图可知, 3个不同位置的颗粒物样品在

结构上比较相似, 将它们同其它各个参考样品进行比较, 发现颗粒物中铁元素既不是以氧化态的形式存在, 也不是以硝酸铁或硫酸铁的形式存在, 可能是它们这些参考样品的混合体. 对铁的样品进行PCA拟合, 由相关文献报道^[9]及本实验室以往对隧道的穆斯堡尔研究^[10]显示: 大气颗粒物中铁主要以三氧化二铁、四氧化三铁及两价的铁的化合物, 且排放的汽车尾气中含有大量氮的氧化物. 基于以上考虑, 我们选择三氧化二铁、四氧化三铁、氧化亚铁及硝酸铁为拟合组分, 并视样品中仅含有所选用的组分. 图1(B)及表1是PCA拟合的结果. 由表1可以发现FeO, Fe(NO₃)₃含量随着隧道的不断深入, 百分比含量不断增加, 而Fe₂O₃却随着隧道的不断深入, 百分比含量不断减少, 四氧化三铁的百分含量基本上不发生变化. 隧道内部是一个近似的封闭体系, 颗粒物主要来源于不同机动车辆的排放, 不会受到光照的影响, 又由于机动车辆燃料的不完全燃烧、燃料的还原效应及隧道内氧气含量偏低的影响, 导致隧道内部二价的氧化亚铁含量相对比较高; 而隧道外面, 由于光照产生二次效应的影响, 使得二价的铁发生氧化, 导致该组分的百分比含量降低, 而氧化铁的含量明显增加. 隧道内硝酸铁的百分含量比隧道外要高, 这同样反映了隧道内的颗粒物主要来源于机动车辆的排放.

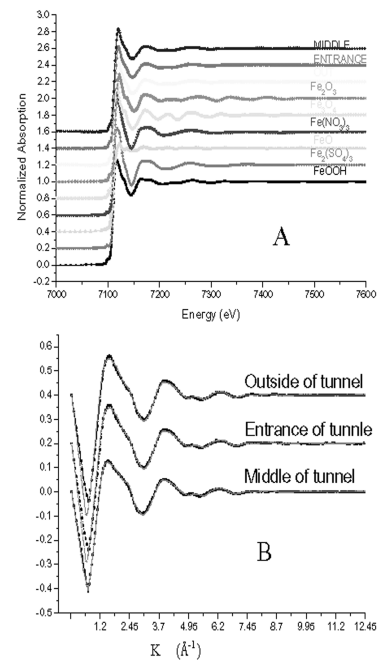


图1 铁化合物的参考样品及3个隧道样品的XANES谱(A); 隧道3个不同位置的颗粒物样品中铁元素EXAFS谱的PCA拟合图(B)

表 1 隧道内外颗粒物样品中铁化学种态分布(%)

组分	隧道内部	隧道入口处	隧道外部
Fe ₂ O ₃	2±1	24±7	29±5
FeO	32±3	19±1	18±2
Fe(NO ₃) ₃	22±1	17±4	14±3
Fe ₃ O ₄	44±2	40±5	39±4

表 2 隧道内外颗粒物样品中铅化学种态分布(%)

组分	隧道内部	隧道入口处	隧道外部
PbSO ₄	71±3	48±3	37±1
PbO ₂	25±3	7±1	1±1
Pb ₃ (PO ₄) ₂	4±1	45±5	56±3
PbO	-	-	5.5±2

3.2 铅元素的 XANES 分析

在颗粒物样品中, 铅元素的含量比较低, 因此只收集了它的 XANES 谱. 用最小二乘法拟合 PbSO₄, PbO₂, Pb₃(PO₄)₂, PbO, Pb(NO₃)₂, PbCl₂ 等标准样品, 结果显示隧道内外颗粒物中铅主要以 PbSO₄, PbO₂, Pb₃(PO₄)₂, PbO 4 种种态的形式存在. 在图 2 中, 4 个不同铅的化合物拟合隧道外颗粒物样品, 拟合曲线基本穿过所有的实验数据点, 拟合曲线同实验结果非常吻合. 同时对其他两个采样点也进行这样的拟合, 实验结果显示在表 2 中. 在隧道内, 铅主要以硫酸铅和二氧化铅为主, 而越往隧道外面, 硫酸铅和二氧化铅的百分比含量都不断减少, 而磷酸铅的百分比含量不断增加, 还出现少量的氧化铅. 在隧道外面, 铅受光合作用, 使得刚排放出来的铅的化合物转变成成为磷酸铅和氧化铅, 又由于地面扬尘的影响, 使其种态同隧道内部有很大的差异; 隧道内部是直接排放的汽车尾气, 该隧道属于上海市历史最悠久的隧道, 来往车辆有很多柴油车, 又由于一些化合作用, 使得隧道内的硫酸铅含量比隧道外面要高. 同时由于隧道内部缺少光及足够的氧气, 使得光化学反应不能够进行, 因此, 隧道内的二氧化铅的百分比含量也比隧道外部要高.

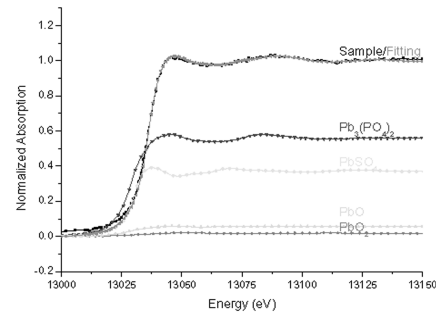


图 2 隧道颗粒中铅元素 XANES 谱的最小二乘法拟合谱

4 结论

XAFS 谱对隧道内外颗粒物中铁和铅元素的化学种态研究表明: 隧道颗粒物中铁元素主要以氧化铁、氧化亚铁、硝酸铁和四氧化三铁的形式存在, 并且随着隧道的不断深入, 氧化亚铁和硝酸铁的百分含量不断增加, 氧化铁的含量不断减少, 这主要由隧道内外污染源同光合作用的影响造成的; 另外, 铅元素在颗粒物中主要以四氧化二铅、硫酸铅、磷酸铅及少量的氧化铅的形似存在, 随着隧道的不断深入, 二氧化铅和硫酸铅的含量不断地增加, 磷酸铅的含量不断减少, 这主要受隧道内外的污染源和物理化学环境影响.

参考文献(References)

- Huggins F E, Gerald P, Robertson J D. J. Hazardous Materials, 2000, **74**: 1—23
- Kopcewicz B, Kopcewicz M. Struct. Chem, 1991, **2**:(95)303—(104)312
- YAO Xiao-Hong, Chak K. Chan, FANG Ming et al. Atmospheric Environment, 2002, **36**: 4223—4234
- Yule W, Lansdown R, Millar I B et al. Dev. Med. Child Neuro, 1981, **23**: 567—576
- LUO Kun-Li, WANG Dou-Hu, TAN Jian-An et al. Environmental Science, 2002, **23**(1): 123—125 (in Chinese) (雒昆利, 王斗虎, 谭见安等. 环境科学, 2002, **23**(1): 123—125)
- US EPA Environmental Criteria and Assessment Office (1996)
- Pavageau M, Pécheyran C, Krupp E M et al. Environmental Science and Technology, 2002, **36**: 1561—1573
- Ressler T, Wong J, Roos J et al. Environmental Science and Technology, 2000, **34**: 950—958
- WANG Wei, YE Hui-Hai, JIN Da-Shan et al. Research of Environmental Sciences, 2001, **4**: 27—31 (in Chinese) (王玮, 叶慧海, 金大善等. 环境科学研究, 2001, **4**: 27—31)
- LI Ai-Guo, TONG Yong-Peng, NI Xin-Bo et al. China Environmental Science, 2001, **21**(3): 198—202 (in Chinese) (李爱国, 童永彭, 倪新伯等. 中国环境科学, 2001, **21**(3): 198—202)

Speciation of Elements in PM₁₀ of Tunnel Studied by XAFS*

JIN Chan¹ ZOU Yang¹ ZHANG Gui-Lin¹ TAN Ming-Guang¹ PENG Lan¹
LI Yu-Lan¹ LU Wen-Zhong¹ LI Yan^{1,1)} XIE Ya-Ning² LIU Tao²

¹ (Shanghai Institute of Applied Physics, CAS, Shanghai 201800, China)

² (Institute of High Energy Physics, CAS, Beijing 100049, China)

Abstract The PM₁₀ samples were collected at three different sites in or out a tunnel in Shanghai. The XAFS (X-ray absorption fine structure) spectroscopy was applied for the speciation of iron and lead in the samples. The chemical components were determined by IFEFFIT program. The results show: Fe₂O₃, Fe₃O₄, Fe₂(NO₃)₃ and FeO are presented as the main components in the samples of different sites. In the middle of the tunnel, Fe(NO₃)₃ and FeO are in high proportion, but outside of the tunnel, the proportion of these two components goes down, besides, the proportion of Fe₂O₃ increases. The main lead species are PbSO₄, PbO₂, Pb₃(PO₄)₂ and a little PbO in samples of different sites. Similarly, the proportion of PbSO₄ and PbO₂ is higher than that of the outside. And there is a small amount of PbO out of the tunnel. There is considerable difference between the middle and outside in the two elemental species, which is caused by the different pollution source and environment.

Key words XAFS, chemical speciation, particulate matter

*Supported by Major Project of Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (KJCXZ-SW-N01) and Major Project of the National Natural Science Foundation of China (10375084)

1) E-mail: LY@SINAP.AC.CN