

用核子微探针进行单个大气颗粒物的分析

沙 因 石 践 章佩群

(中国科学院高能物理研究所, 北京, 100089)

谷英梅 朱节清

(中国科学院上海原子核研究所, 上海, 201800)

汪安璞 杨淑兰

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘 要

本文对单个大气颗粒物进行了分析研究, 用核子微探针对首钢地区单个大气颗粒物进行了扫描分析, 用三维等高线法给出了各种元素在一群单个大气颗粒物中的二维分布, 从一群单个大气颗粒物中各元素的二维分布可对首钢地区大气污染的特征及来源进行分析研究。

关键词: 大气污染, 大气颗粒物, 核子微探针。

大气颗粒物在我国已成为大气污染的重要问题之一。大气颗粒物(又称气溶胶)的组分复杂、性质多样, 含有多有毒有害物质, 危害人体健康, 影响生态环境。酸性细颗粒物能长距离迁移形成区域性酸雨污染; 微粒散射阳光降低能见度, 它能吸收或反射热辐射, 引起气候变化; 细颗粒物的远距离迁移扩散可以造成广域的跨国或跨洲的污染。因此, 关于大气颗粒物(气溶胶)的研究已引起许多国家的重视。近十几年来, 已从颗粒物总浓度的时空变化研究逐渐向颗粒物中某些金属元素的含量、不同粒度颗粒物中各种元素含量的分布发展。而近年来对于单个气溶胶的研究, 已成为大气颗粒物研究的新动向。国内外的学者在这方面做出了一些令人感兴趣的工作^[1-3]。

在对单个气溶胶粒子进行分析时通常有三种方法: (1) 带X射线能谱分析的电子微探针分析法(Electron Probe X-ray Micro Analysis, 简写EPXMA); (2) 激光显微质谱法(Laser Mass Microanalysis, 简写LAMMA); (3) 核子微探针(Nuclear Microprobe, 简写NM)或扫描质子微探针(Scanning Proton Microprobe, 简写为SPM)分析法。前两种方法能对单个气溶胶粒子中的主量和少量元素的含量进行分析测定, 其中EPXMA分析法的灵敏度较低, 只能分析含量在1000ppm以上的那些元素, 所分析的元素个数通常为10—15个; LAMMA分析法在定量分析方面尚不够成熟、可靠, 然而NM法或SPM分析法却具有高得多的灵敏度, 能够分析测定含量在ppm量级的那些元素, 所分析

* 本项目得到国家自然科学基金会(NSFC)和中国科学院核分析技术开放研究实验室(LNAT)的资助。

的元素个数可达 20—30 个^[5], 而 EPXMA 分析法和 LAMMA 分析法只能分析气溶胶粒子表面层 (1—3 μm) 的元素, 而不能给出气溶胶粒子内部的元素的信息; 与此形成对照的是 NM 法或 SPM 法通常可以分析表面层以下 20 μm 处的元素. 如果质子束的能量足够高, 质子束透射到表面层以下的深度就更深. 因此, NM 法可以对单个大气颗粒物进行整体分析, 有时甚至可以分析大粒径大气颗粒物.

如上所述, 核子微探针分析法具有分析灵敏度高 (可分析 ppm 量级)、分析的元素个数多 (约 20—30 个) 和可对单个大气颗粒物进行整体分析等优点, 它在单个大气颗粒物的分析研究方面日益发挥出重要作用.

本文所述的工作是我国用 NM 分析法对单个大气颗粒物进行分析研究的首次尝试.

实 验 部 分

1. 实验装置

本工作采用中国科学院上海原子核研究所的核子微探针对单个大气颗粒物进行分析^[5]. 核子微探针的基本原理是将粒子加速器产生的高能离子束准直、聚焦成微米束, 对样品做微区扫描分析. 高能离子与样品原子相互作用时产生的 X 射线被 Si (Li) 探测器测定, 就可得到微区内样品中元素的种类和含量, 这种方法通常称为 micro PIXE (微束 PIXE) 或扫描质子微探针 (SPM).

1.1 微米束的产生

核子微探针对样品进行微区分析的首要条件是使加速器产生的高能离子束变成微米束, 即束斑大小或空间分辨为微米乃至亚微米量级. 为产生微束通常采用聚焦方法, 即用两组或数组磁四极透镜将能量为 MeV 量级的离子束聚焦至微米尺寸. 由于质子或其它离子的运动惯性比电子的大, 故需高场强的四极透镜. 四极透镜的聚焦特性具非圆周对称性, 至少需两个四极透镜才能构成一个对称的聚焦透镜组. 目前有两组合、三组合和四组合三种结构, 它们都能达到 1 μm 左右的聚焦点. 而四组合的性能最佳, 它的对称性好、像差小、调节容易.

1.2 微束扫描

为了获得样品中元素的二维分布信息, 把上述产生的微束对样品进行微区扫描分析. 本工作采用快速随机事件 (event by event) 束流扫描方式, 此法无局部辐照损伤的缺陷, 且由于在扫描范围内各点接受束流轰击的概率相等, 均匀随机, 从而保证了被测各点的束流及测量条件的均衡性. 控制束流扫描可采用无铁芯的电磁线圈, 它没有剩磁效应, 可以保证扫描点位置的精确性. 扫描线圈一般安装在四极透镜之后, 使得大幅度偏移的束斑仍保持良好的聚焦性能. 电磁线圈一般为两组, 一组使聚焦束沿 x 轴扫描, 另一组沿 y 轴扫描.

1.3 实验装置示意图及说明

上海原子核研究所的核子微探针系统的实验装置如图 1 所示. 该装置由粒子加速器、微束形成系统, 包括准直、聚焦和扫描装置, 以及分析靶室等组成, 静电加速器产生的高能离子束经偏转磁铁、单缝缝隙仪, 由物孔进入微束管道, 通过光阑后被四极透镜组

聚焦,经偏转线圈扫描,对靶室中的样品进行微区扫描分析.所产生的X射线由Si(Li)探测器测得,所获事件发生点位置和事件计数由数据系统记录处理,从而得到微区分析结果.为提高实验效率,采用多参量的全定量扫描分析方法(Total Quantitative Scanning Analysis, TQSA)来获取数据和处理数据.

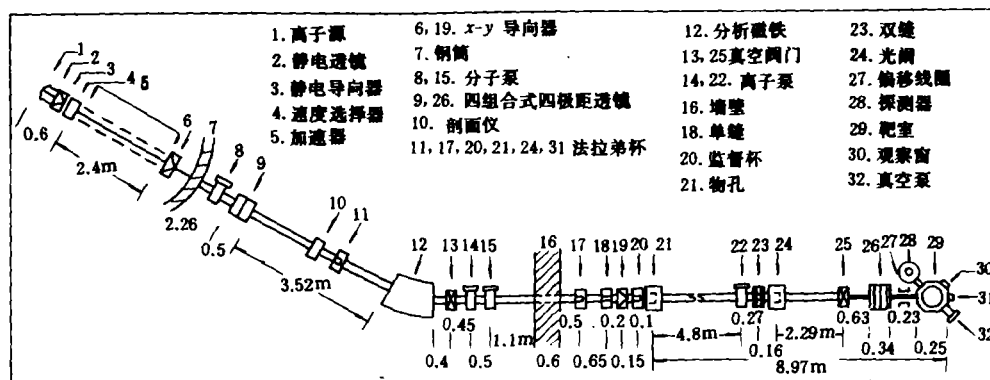


图 1 核子微探针系统装置示意图

Fig. 1 Illus trated instructious for installations of nuclear microprobe systems

该系统可提供能量为 4MeV、束流强度为 100pA、最佳空间分辨率为 1 μ m 的质子微束.采用先进的快速随机事件束流方式对单个气溶胶样品进行二维扫描分析.

2. 采样和制样

2.1 采样

我们从 1993 年 12 月至 1994 年 1 月在北京市石景山区北辛安砦小学用美国产品安德逊级联撞击采样器在离地面约 2.5m 处采集大气颗粒物样品,历时近两个月.北辛安砦的西方是首都钢铁公司,它的东方则是首都特种钢厂,因此可以说北辛安砦小学被“首钢”所环绕,在那儿采的样品可以作为首钢地区大气颗粒物的代表.另外,我们以前也在这里采过样,对“首钢”地区的大气环境特性进行过分析研究,这次再来这里采样,并用新的 NM 分析法来进行分析测定,一方面可以观察该地区大气环境状况的变化,更主要是探索、检验新方法的可行性和有效性.

2.2 制样

我们把安德逊级联撞击采样器采集到的空气动力学直径为 7—11 μ m 的大气颗粒物镶嵌在有机薄膜中,有机薄膜薄而纯,适于做核子微探针分析.我们成功地试验了三种制样方法.

制样方法一:把重量为 1.2mg 的 Formvar 粉末(聚乙烯醇缩甲醛粉末, polyvinyl formal, BDH, Limited Poole England)放入石英小烧杯内,倒入 5ml 的 1,4-二氧六环(dioxane)后把石英小烧杯放到电热板上加热,随着温度的升高,Formvar 粉末逐渐溶解,约在 80 $^{\circ}$ C 时全部溶解成为清澈透明的溶液.把少量采集到的粒径为 7—11 μ m 的大气颗粒

物撒入上述 Formvar 溶液中, 用玻璃棒轻轻搅拌, 使 Formvar 溶液成为含有大气颗粒物的悬浮液。然后再用吉尔森微量移液器(法国 Gilson 公司产品)吸入上述悬浮液, 往迅速旋转的去离子水表面滴去, 从而在去离子水表面形成了厚度很薄的, 其间嵌有大气颗粒物的 Formvar 薄膜。最后用不锈钢样品架把 Formvar 薄膜轻轻捞起, 放在干燥皿内凉干后, 供核子微探针扫描分析用的样品即告做成。

制样方法二: 用吉尔森微量移液器把在制样方法一中制成的含有大气颗粒物的 Formvar 悬浮液吸入, 然后滴一滴到事先做好的平整的、厚度为 $3\mu\text{m}$ 的迈勒(Mylar)薄膜上, 在 60°C 条件下在烘箱内烘 2h 即干, 样品制成。

制样方法三: 把重量为 1.2mg 的聚偏二氟乙烯(Poly Vinylidene Fluoride, 简写 PVDF, $\text{F}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n$ 粉末放入石英小烧杯内, 倒入 5ml 的 N,N -二甲基甲酰胺(N,N -Dimethyl Formamide, $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$) 后把石英小烧杯放到电热板上微微加热, 随着温度的升高, 聚偏二氟乙烯粉末逐渐溶解, 约在 80°C 时全部溶解为清澈透明的溶液。把少量事先采集到的粒径为 $7-11\mu\text{m}$ 的大气颗粒物撒入上述聚偏二氟乙烯溶液中, 用玻璃棒轻轻搅匀, 使聚偏二氟乙烯溶液成为含有大气颗粒物的悬浮液。用吉尔森微量移液器吸入上述悬浮液, 滴一滴体积为 $10\mu\text{l}$ 的该悬浮液到事先准备好的、贴在不锈钢样品架上的厚度为 $3\mu\text{m}$ 的 Mylar 薄膜上。最后, 把上述制成的聚偏二氟乙烯-迈勒薄膜(PVDF-Mylar film) 放到温度为 120°C 的烘箱内烘 2h。这样, 该膜便会被拉伸得很紧、成为非常平整的供核子微探针扫描分析用的样品。

上述三种单个大气颗粒物样品的制样方法都是可行的, 其中第三种办法似乎最好。第一、第二种制样方法是参考了国外制样法^[1]后稍作改进的方法, 第三种制样方法是作者自行试验的方法。

2.3 实验方法

在进行核子微探针分析之前先用光学显微镜检查大气颗粒物样品, 以确认所分析的单个大气颗粒物是互相分离、不相连, 更不重叠。所分析的大气颗粒物的直径为 $7-11\mu\text{m}$, 为了保证只分析一个大气颗粒物、而不同时分析两个大气颗粒物, 质子束流的空间分辨率选择为 $5\mu\text{m}$, 而不用最佳空间分辨率 $1\mu\text{m}$ 。在大气颗粒物样品上选择一个范围为 $180\times 150\mu\text{m}$ 的扫描区, 该扫描区内有一群单个大气颗粒物, 这些单个大气颗粒物互相分离。把从该扫描区分析获得的结果用三维等高线法绘出各个单个大气颗粒物中不同元素的二维分布图。

结 果 和 讨 论

现把用三维等高线法在 $180\mu\text{m}\times 150\mu\text{m}$ 范围内一群单个大气颗粒物中不同元素的二维分布图示于图 2。

从图 2 可见, Al 和 Si 两种元素的含量在各个单个大气颗粒物中的分布具有相同的增减趋势, 因此可以认为它们共存于共同的大气颗粒物之中, 它们可能是土壤扬尘中的硅铝酸盐。Ca 和 S 两种元素的含量在各个大气颗粒物中的分布也具有相同的增减趋势, 说明这两种元素可能以某种化合物(如硫酸钙 CaSO_4) 的形式同时存在于一个大气颗粒物

内, 这可能与用碱性炼钢法有关. 从图 2 还可以看到, 元素 Fe, Cr, Mn, Ni, Zn 等的含量在一群单个大气颗粒物中的分布具有相同的增减趋势, 这可能与首钢生产的各种钢铁材料和各种特种钢材料中含有这些元素有关. 另外, 从图 2 可见, 元素 S 的含量不少, 可观量的 S 的出现可能和北京地区冬季取暖有关. 关于一群单个大气颗粒物中各种元素含量分布与首钢地区大气污染来源的关系分析我们将于另文发表.

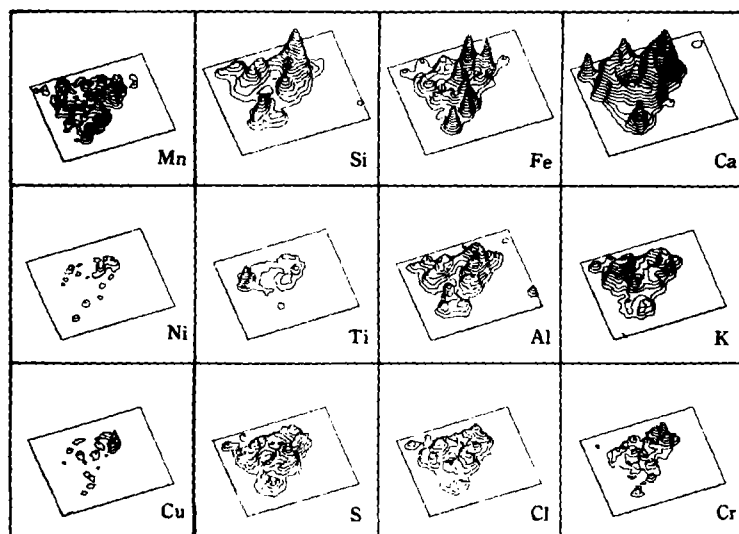


图 2 在 $180\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$ 扫描区内一群单个大气颗粒物上各种元素的三维等高线分布图
(图中高度代表含量, 任意单位)

Fig. 2 Distribution maps of elements in the group of different single aerosol particles in the scanning region $180\mu\text{m} \times 150\mu\text{m}$

综上所述, 首钢附近地区大气污染的主要来源可以归结为土壤的扬尘、取暖季节燃煤的贡献和首钢生产过程中排放出来的工业废气物. 这一结论和汪安璞等人在十年前对首钢地区大气污染的特征及其来源的结论相一致.^[1]这说明用核子微探针方法分析测定一群单个大气颗粒物对解决大气污染的来源与特征是有效的. 今后借助于核子微探针定量分析技术来深入开展单个大气颗粒物对于大气污染来源及其表征研究是很有前景的.

参 考 文 献

- [1] Artaxo P, Rabello M L C, Watt F et al., 1993. Nuclear Microprobe Analysis and Source Apportionment of Individual Atmospheric Aerosol Particles, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B75**: 521
- [2] Jakšić M, Watt F, Grune G W et al., 1991. Proton Microprobe Analysis of the Trace Element Distribution in Fly Ash Particles, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B56-57**: 699
- [3] 叶汝求, 李永泉, 王家贞, 1992. 扫描电镜-聚类分析研究广州地区气溶胶颗粒特征, *环境化学*, **11** (6): 14
- [4] Orlic I, Watt F, Loh K K et al., 1994. Nuclear Microscopy of Single Aerosol Particles, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B85**: 840
- [5] 朱节清, 李民乾, 毛羽等, 1991. 一台新建成的长焦距扫描质子微探针, *核技术*, **14** (9): 525

- [6] Deroon F A J, Kivits H P M, Castelijns C A M et al. . 1981. Target Preparation Techniques for PIXE and XRF. *Nucl. Instr. and Meth.*, **181**: 63
- [7] 汪安璞, 杨淑兰, 1984. 北京大气中飘尘 ($<10\mu\text{m}$) 与元素浓度的变化规律. *环境科学*, **5** (2): 14

1995 年 3 月 5 日收到.

NUCLEAR MICROPROBE ANALYSIS OF SINGLE AEROSOL PARTICLES

Sha Yin Shi Jian Zhang Peiqun

(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100080)

Gu Yingmei Zhu Jieqing

(Institute of Nuclear Research, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 201800)

Wang Anpu Yang Shulan

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100085)

ABSTRACT

The arrangement of nuclear microprobe is introduced. Three kinds of methods for preparing samples of single aerosol particles used in nuclear microprobe were tested. Many elements such as Al, Si, S, Cl, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu and Zn in the group of different single aerosol particles from the Capital Steel Plant area were analyzed by means of nuclear microprobe. The distributions of elemental contents in the group of single particles were mapped with three dimensional contour and the isometric. A new approach to study the group of different single aerosol particles for air pollution sources is promising.

Keywords: air pollution, aerosol particles, nuclear microprobe.