

# 用扩展 X 射线吸收精细结构谱研究 大气颗粒物中铁的种态

王荫淞 李爱国 张元勋 谢亚宁 李德禄 李燕 张桂林\*

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 中国科学院北京高能物理研究所, 北京 100049.)

\* 联系人, E-mail: glzhang@sinap.ac.cn)

**摘要** 大气颗粒物中元素的种态研究, 对于毒性评价、污染形成和污染来源的探索等有重要意义. 采用基于同步辐射的扩展 X 射线吸收精细结构(EXAFS)谱研究了大气颗粒物中铁的种态. 对 EXAFS 谱进行回归分析, 在不破坏样品的情况下, 可定量计算混合物的化学组成. 配制了一系列混合参考样品, 以观察化学组成对 EXAFS 谱的影响, 证明该方法有好的精确性. 采集了上海市不同地区不同粒径的大气颗粒物样品, 将它们的 EXAFS 谱进行回归分析, 得到样品中铁的化学组成. 结果表明, 样品中铁主要由  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  组成, 它们的比例在不同样品中有一定差别, 初步考察了不同样品中这种组成的变化. 用质子激发 X 射线分析法测定了样品中的铁浓度, 观察到钢铁工业区的大气颗粒物样品比其他地区的样品不仅铁浓度高得多, 而且化学组成也有一定差别.

**关键词** 大气颗粒物 种态 铁 EXAFS 回归分析

大气颗粒物对人体健康有很大影响, 特别是小粒径的颗粒物能被吸入体内, 造成很大危害<sup>[1,2]</sup>. 通常把空气动力学粒径小于  $10\ \mu\text{m}$  和小于  $2.5\ \mu\text{m}$  的颗粒物分别表示为 PM10 和 PM2.5. 这些颗粒物对人体的危害, 不仅与元素的浓度有关, 还与其化学种态, 即元素的化学状态和化学组成等密切相关. 研究大气颗粒物中元素的种态, 可以为毒性评价、污染的形成和来源分析等提供重要信息, 是环境科学中的一个热点<sup>[3-5]</sup>.

X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)是一种研究种态的优良方法<sup>[6-18]</sup>. 这种方法采用测量不同X射线能量下样品的吸收系数并得到吸收谱, 谱形与元素的化学种态有关. 该法不破坏样品, 保持了样品中元素原有的种态, 所以得到的信息比较可靠. 不同的元素有不同的吸收边能量, 所以元素间干扰较小. 现在XAFS的测量都是用同步辐射作为光源. 同步辐射具有亮度高和频谱宽等优点, 大大提高了实验精度, 所以适用于大气颗粒物这种低元素浓度样品的研究.

用XAFS方法研究种态, 目前主要是将未知样品的XAFS谱作为指纹, 与已知参考物质的谱比较, 得到种态信息. Huggins 等<sup>[6,7]</sup>用该法研究了两种标准参考物质SRM1648(城市颗粒物)和 SRM1650 (汽车尾气颗粒物)中各种元素的种态, 以及燃烧和燃烧产

生的细颗粒物中元素的种态. 报道主要是定性的分析, 对个别元素作了半定量的估计. 大气颗粒物是一种复杂的混合物, 可认为它的吸收谱是其各组分吸收的叠加, 这样的体系可用最小二乘法拟合来计算各组分的含量. Huggins 等利用三价砷和五价砷的吸收谱中峰位的差别, 用最小二乘法拟合计算, 求得SRM1648中五价砷约占90%, 三价砷约占10%, 还得到该标准参考物质中硫的组成为硫酸盐约占90%, 而硫酸氢盐小于10%. Hsiao 等<sup>[8]</sup>用类似方法, 求得燃烧飞灰中的铜由51%的CuO, 39%的Cu(OH)<sub>2</sub>和9%的CuCO<sub>3</sub>组成. 大气颗粒物中各种元素都可能有多重成分, 定量测定各组分的含量, 对大气颗粒物的污染来源和机理研究等是很有意义的, 但这方面的报道还很少, 特别是缺乏对实际的大气颗粒物的研究报告.

扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)是利用XAFS中吸收边高能一侧约50到近1000 eV的能区, 扣除孤立原子吸收的本底, 并归一化后得到的谱<sup>[9,10]</sup>, 其与化学结构有关. EXAFS谱可以表示为

$$\chi(k) = [\mu(E) - \mu_0(E)]/\mu_0(E), \quad (1)$$

式中 $\chi(k)$ 为EXAFS谱,  $k$ 为光电子波矢,  $E$ 为能量,  $\mu$ 为吸收系数,  $\mu_0$ 为孤立原子的吸收系数. 对同一种元素的各个组分,  $\mu_0$ 相同, 所以混合物中各组分的相对含量也可用EXAFS谱的最小二乘法拟合来计算. 扣

除 $\mu_0$ 后,信噪比增加,使计算精度提高.

铁是一种对健康有重要作用的微量元素,有关它在颗粒物中的组成研究已有一些报道.文献[18]报道了用EXAFS法研究青岛地区大气颗粒物中铁的结构,认为铁主要以 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 形式存在,同时含有一定量的二价铁.文献[6]用穆斯堡尔谱研究铁的组成,认为城市颗粒物中,铁由磁性氧化铁和赤铁矿等组成,二价铁含量小于20%.我们曾用穆斯堡尔谱研究了上海地区大气颗粒物中铁的组成,结果表明样品中铁的主要成分是氧化物和硫酸盐<sup>[19]</sup>.对上海地区的大气颗粒物,文献[20]报道了上海和北京地区PM2.5样品的可溶性离子组成,结果表明上海的大气颗粒物中硫酸根离子浓度比较高.

本工作中,我们配制了一系列混合参考样品,以观察化学组成的改变对谱形的影响,并验证方法的精确性.采集了上海地区三个采样点的PM10和PM2.5样品,测量了铁的XAFS谱,并用专用软件得到EXAFS谱.将EXAFS谱用基于最小二乘法拟合的回归分析方法计算了样品中铁的化学组成<sup>[21]</sup>.结果表明,样品中铁主要由 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 组成,但对不同采样点和不同粒径的样品,这些化合物的比例有一定差别.将所得结果代入回归方程,得到的回归曲线与实验曲线非常接近,表明计算结果与实验符合.我们还用质子激发X射线分析(PIXE)法测定了样品中铁的浓度,以便从浓度和种态两方面进行考察.

## 1 实验和数据分析

### 1.1 大气颗粒物样品的采集

用RP2100型大气颗粒物采样器连续采样24h,分别采集PM10和PM2.5样品,采样时流量约为15L/min.颗粒物收集于直径为47mm的millipore滤膜上.采样时间为2002年12月.

采集了上海地区三个采样点的PM10和PM2.5样品.第一采样点是吴淞地区的钢铁研究所内(gy),这是一个钢铁工业区;第二采样点是人民广场(gc),它位于市中心;另一个采样点是南汇(nh),位于郊区.

### 1.2 XAFS谱测定

实验在北京同步辐射装置(BSRF)的XAFS实验站上进行.储存环中电子能量为2.2GeV,流量约100mA,使用Si(111)平面双晶单色器.选取的X射线能量范围约7000~7800eV(铁的 $K_\alpha$ 吸收边为7112eV).

在这个能量范围内设置约300个实验点,每点的测量时间是2或3s.

除了测量大气颗粒物样品的XAFS外,还测量了参考物质 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $\text{FeCl}_3$ 的XAFS.这些化合物可能是颗粒物中铁的主要成分.为了观察样品的组成对谱形的影响,并验证方法的精度,我们用不同比例的参考物质,配制了一系列已知含量的混合参考样品(以铁的原子百分比计算),同样测它们的XAFS.

由于铁在大气颗粒物中的浓度比较低,所以测量样品时采用适合于低含量样品的荧光法.对于参考物质,它们是已知的铁化合物,铁含量很高,所以用常规的透射法.

### 1.3 数据分析

假设混合物中某元素的EXAFS谱是其各组分的EXAFS谱的叠加.如该元素在混合物中有 $n$ 个组分,它的EXAFS谱可用线性组合的形式表示为

$$\chi(k) = C_1\chi_1(k) + C_2\chi_2(k) + \dots + C_n\chi_n(k), \quad (2)$$

式中 $\chi(k)$ 是混合物的EXAFS谱, $\chi_1(k)$ ,  $\chi_2(k)$ ,  $\dots$ ,  $\chi_n(k)$ 分别为各组分的EXAFS谱, $C_1$ ,  $C_2$ ,  $\dots$ ,  $C_n$ 是各自的相对浓度.

对于这样的体系,可用基于最小二乘法拟合的回归分析来求出各组分的浓度<sup>[21]</sup>.在本工作中,回归方程的自变量是各参考样品的EXAFS谱,因变量是颗粒物样品的EXAFS谱,而回归系数就是各组分的相对浓度.所以将颗粒物样品和参考样品的EXAFS谱进行回归分析,可求得样品中各组分的浓度.

在回归分析中可求出多重决定系数 $R^2$ ,它可以用来检验拟合质量, $R^2$ 的值越接近1,表明拟合得越好<sup>[21]</sup>.

将XAFS的实验数据用中国科学技术大学国家同步辐射实验室开发的NSRLXAFS专用软件进行扣除本底、归一化和 $\mu_0$ 拟合等步骤的处理,得到EXAFS谱<sup>[18,22]</sup>.然后把数据储存在EXCEL软件的工作表里,用EXCEL中的回归分析进行运算,得到各组分的相对浓度和 $R^2$ 值.

### 1.4 铁浓度测定

用常规PIXE法测定样品中的铁浓度<sup>[23]</sup>.利用上海应用物理研究所的4MV质子加速器产生的质子束辐照样品,用Si(Li)探测器测量铁的特征荧光强度,

并与标准样品的荧光强度比较,求得样品的铁浓度.

## 2 结果和讨论

图1为各种大气颗粒物样品和各参考物质的EXAFS谱.由图可见,FeCl<sub>3</sub>的谱与颗粒物的谱显然不同,主峰位置不一样,所以可认为样品中基本上不含FeCl<sub>3</sub>.各种参考物质的谱之间有较大差别,可利用这种差别来计算混合物样品的组成.颗粒物的谱与各参考物质的谱都有一定差别,表明颗粒物不是单纯地由一种参考物质组成,而是它们的混合.

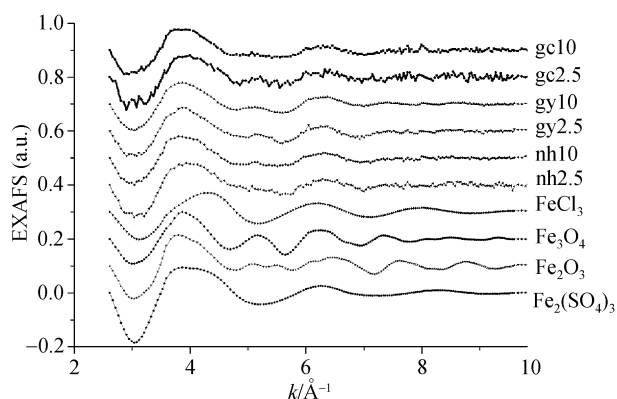


图1 各大气颗粒物样品和参考样品的EXAFS谱  
字母代表采样点,数字代表PM10或PM2.5

将不同比例的参考物质配制成混合参考样品,用以观察组分的改变对谱形的影响,并验证方法的精度.图2为不同比例的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的EXAFS谱.由该图可见,随着比例的逐渐改变,EXAFS谱也相应地变化.

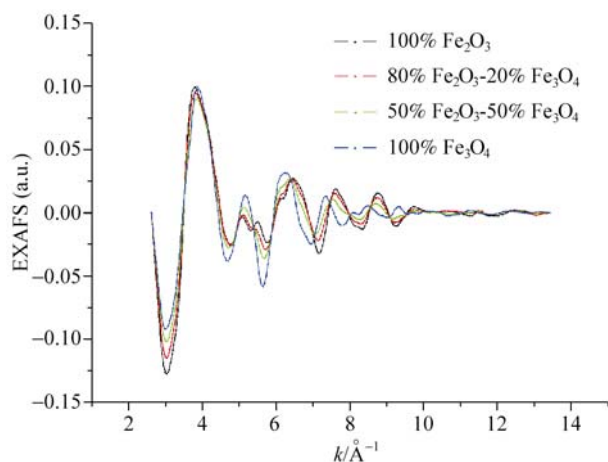


图2 不同比例混合的Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>参考样品的EXAFS谱

混合参考样品的组成是已知的,可按(2)式计算得到它们的计算谱.图3是以10% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 20% Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和70% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的混合参考样品为例,计算谱与实验谱的比较.由图3可见,计算谱与实验谱十分吻合,这就从实验上观察到混合样品的EXAFS谱是其各组分EXAFS谱的叠加,并表明用(2)式计算的结果与实验符合.

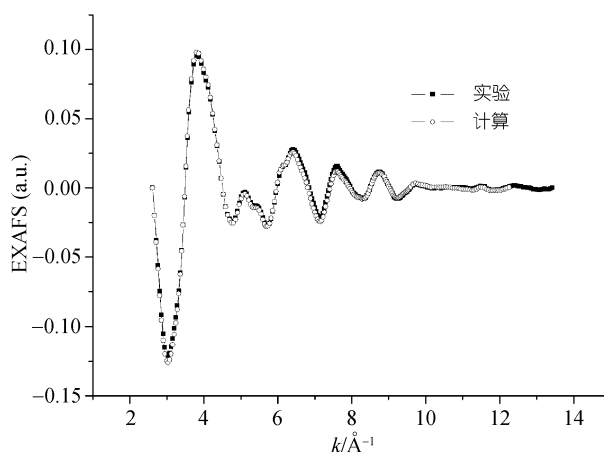


图3 混合参考样品的计算谱与实验谱比较

对混合参考样品的EXAFS谱进行回归分析,求出各组分的相对含量.将测定值与配制值比较,可检验方法的精度.表1列出各混合参考样品的测定值与配制值.由该表可见,测定值与配制值很接近,表明该方法有较好的精度,可以用来估计样品的化学组成.表中的R<sup>2</sup>都接近1,表明有很好的拟合质量.

假设大气颗粒物中铁的主要成分是Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>,对不同采样点和不同粒径的颗粒物样品的EXAFS谱进行回归分析后得到表2.表中的R<sup>2</sup>值也都接近1,表明有较好的拟合质量.表中还给出了用PIXE法测得的大气中铁的浓度,以便将浓度和组成结合起来考察.

由表2可见,这些样品中的铁主要是由Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成,但其比例有一定差别.在钢铁工业区采集的样品(gy10和gy2.5),氧化物中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的比例较高,这可能与磁铁矿是炼钢原料有关.另外两个采样点的样品组成比较相似,从这两种样品中都可以看到,相对PM10来说,PM2.5中Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>的含量较高而氧化物的含量较低,可初步看到Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>有在细颗粒中富集的趋势.我们曾报道过大气颗粒物中的Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>可能由大气中的SO<sub>2</sub>与颗粒物表面的氧化铁作用而形成<sup>[19]</sup>,这样,比表面积较大的细颗粒

表 1 混合参考样品的测定值与配制值的比较

	配制值/%			测定值/%			$R^2$
	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2O_3$	$Fe_3O_4$	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2O_3$	$Fe_3O_4$	
1	0	50	50	0.9±0.5	49.6±0.7	49.5±0.6	0.998
2	0	80	20	1.7±0.6	77.7±0.9	20.6±0.7	0.998
3	0	90	10	0.7±1.0	85.7±1.5	13.5±1.3	0.993
4	10	90	0	5.0±0.6	92.8±1.0	2.3±0.8	0.998
5	20	80	0	15.6±0.6	81.7±0.8	2.6±0.7	0.998
6	10	70	20	7.0±0.6	75.4±0.9	17.5±0.7	0.998
7	20	70	10	13.7±0.8	73.7±1.2	12.3±0.1	0.996
8	10	80	10	8.2±0.5	81.9±0.7	9.9±0.6	0.999

表 2 不同采样点和不同粒径大气颗粒物样品的组成和浓度

样品	组成/%			$R^2$	铁浓度/ng·m <sup>-3</sup>
	$Fe_2(SO_4)_3$	$Fe_2O_3$	$Fe_3O_4$		
gy10	31.9±1.4	19.6±2.1	48.5±1.8	0.989	11982±726
gy2.5	32.8±2.3	8.0±3.4	59.2±2.9	0.978	8640±509
gc10	29.8±3.0	28.8±4.6	41.4±3.9	0.962	4120±260
gc2.5	45.6±5.1	25.4±7.7	29.0±5.9	0.911	1890±154
nh10	38.5±2.8	32.2±4.2	29.3±3.6	0.970	1242±97
nh2.5	53.0±3.1	21.1±4.6	26.0±3.9	0.967	1086±101

就会生成较多的 $Fe_2(SO_4)_3$ , 与本实验结果一致. 表中铁浓度的数据表明, 钢铁工业区的大气中铁浓度远大于其他地区. 将浓度和化学组成结合起来考虑, 可认为钢铁工业区的样品比其他地区的样品, 不仅铁的含量高得多, 化学组成也有一定差别. 我们和其他研究人员<sup>[24,25]</sup>都报道过元素的含量随采样点和粒径变化的现象, 但组成的这种变化很少见报道.

由表 2 的相对含量和参考物质的谱, 可以计算得到回归曲线. 图 4 是以样品 gy10 为例, 回归曲线与实验曲线的比较. 从图 4 可看到回归曲线与实验曲线拟合得很好. 这表明用回归分析所得的结果与实验符合.

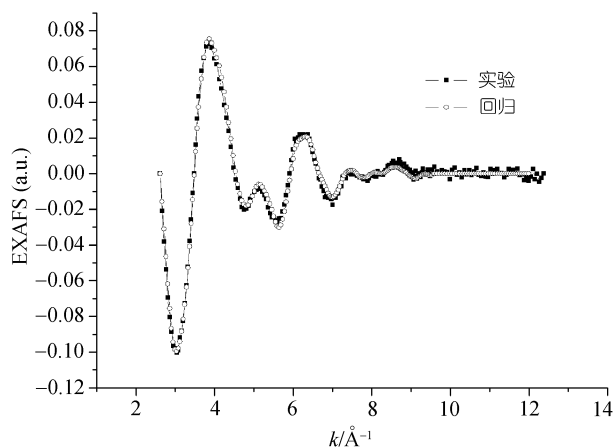


图 4 大气颗粒物样品 gy10 的回归曲线与实验曲线比较

大气颗粒物的成分是复杂的, 每种元素都可能含有多种成分, 我们只考虑了主要的成分, 而忽略了其他成分, 这会产生一定的误差. 另外, 大气颗粒物样品存在个体差异, 应采集更多的样品进行分析, 进行更深一步的研究.

### 3 结论

本工作用 EXAFS 谱研究了大气颗粒物中铁的种态. 将颗粒物样品和参考物质的 EXAFS 谱进行回归分析, 计算出样品的主要化学成分. 回归曲线与实验曲线拟合得很好, 说明所得结果符合实验. 在不破坏样品的情况下, 是估计混合物样品化学组成的一种较好的方法.

为了观察化学组成对 EXAFS 谱的影响并验证方法的精确性, 配制了一系列混合参考样品. 观察到混合参考样品的 EXAFS 谱随样品含量的变化而相应改变. 由混合参考样品的相对含量和参考物质的谱计算得到的计算谱, 与实验谱十分吻合, 从实验上观察到混合物的 EXAFS 谱, 是其各组分的 EXAFS 谱的叠加. 用本方法计算了混合参考样品的组成, 结果发现测定值与配制值很接近, 表明该法有较好的精确性.

采集了不同采样点的 PM<sub>2.5</sub> 和 PM<sub>10</sub> 样品, 测定了它们的铁的化学组成. 结果表明所采集的大气颗粒物样品中铁元素的主要成分是  $Fe_2(SO_4)_3$ ,  $Fe_3O_4$  和  $Fe_2O_3$ , 但不同的样品中这些成分的比例有一定差别.

初步观察了不同地区和不同粒径的样品间组成的差别。用质子激发 X 射线分析法测定了样品的铁浓度,发现钢铁工业区的样品与其他地区样品相比,不仅铁浓度高得多,化学组成也有一定的差别。

致谢 本工作为中国科学院知识创新工程重要方向性项目(编号: KJCX2-SW-No1)和国家自然科学基金(批准号: 10490182)资助项目。

### 参 考 文 献

- 1 Wilson E W, Suh H H. Fine particles and coarse particles: Concentration relationships relevant to epidemiologic studies. *J Air Waste Manage Assoc*, 1997, 47: 1238—1249
- 2 Schwartz J, Dockery W D, Neas M L. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *J Air Waste Manage Assoc*, 1996, 46: 927—939
- 3 Fernández E J A, Rodríguez T M, Barragán J F, et al. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmos Environ*, 2002, 36: 773—780[DOI]
- 4 Fernández E J A, Ternero M, Barragán J F, et al. An approach to characterization of sources of urban airborne particles through heavy metal speciation. *Chemosphere-Global Change Sci*, 2000, 2: 123—136[DOI]
- 5 Chen S J, Hsieh L T, Tsai C C, et al. Characterization of atmospheric PM10 and related chemical species in southern Taiwan during the episode days. *Chemosphere*, 2003, 53: 29—41[DOI]
- 6 Huggins E F, Huffman P G, Robertson J D. Speciation of elements in NIST particulate matter SRMs 1648 and 1650. *J Hazard Mater*, 2000, 74: 1—23[DOI]
- 7 Huggins E F, Shah N, Huffman P G, et al. XAFS spectroscopic characterization of elements in combustion ash and fine particulate matter. *Fuel Processing Techn*, 2000, 65-66: 203—218[DOI]
- 8 Hsiao M C, Wang H P, Wei Y L, et al. Speciation of copper in the incineration fly ash of a municipal solid waste. *J Hazard Mater*, 2002, 91: 301—307[DOI]
- 9 Lee P A, Citrin P H, Eisenberger P, et al. Extended X-ray absorption fine structure—its strengths and limitations as a structural tool. *Rev Mod Phys*, 1981, 53(4): 769—803[DOI]
- 10 Sayers D E, Bunker B A. X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES. In: Koningsberger D C, Prins R, eds. New York: John Wiley and Sons Inc, 1998. 211—253
- 11 Kim S C, Rytuba J J, Brown E G. Geological and anthropogenic factors influencing mercury speciation in mine wastes: An EXAFS spectroscopy study. *Appl Geoch*, 2004, 19 (3): 379—393[DOI]
- 12 Metson J B, Hay S J, Trodahl H J, et al. The use of X-ray absorption near edge spectrum in materials characterization. *Curr Appl Phys*, 2004, 4 (2-4): 233—236[DOI]
- 13 Huffman P G, Huggins E F, Shah N, et al. Speciation of arsenic and chromium in coal and combustion ash by XAFS spectroscopy. *Fuel Processing Techn*, 1994, 39: 47—62[DOI]
- 14 Tohno S, Kawai J, Chatani S, et al. Application of X-ray absorption fine structure (XAFS) spectrometry to identify the chemical states of atmospheric aerosols. *J Aerosol Sci*, 1998, 29, (suppl 1): 235—236[DOI]
- 15 Huggins E F, Shah N, Zhao J M, et al. Nondestructive determination of trace element speciation in coal and coal ash by XAFS spectroscopy. *Energy Fuel*, 1993, 7: 482—489[DOI]
- 16 Manceau A, Gorshkov I A, Drits A V. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part 1. Information from XANES spectroscopy. *Am Mineral*, 1992, 77: 1133—1143
- 17 Manceau A, Gorshkov I A, Drits A V. Structural chemistry of Mn, Fe, Co and Ni in manganese hydrous oxides: Part 2. Information from EXAFS spectroscopy. *Am Mineral*, 1992, 77: 1144—1157
- 18 Qi J H, Zhang M P, Feng L J, et al. An EXAFS study on the local structure around iron in atmospheric aerosols collected in the Qingdao area. *Molecules*, 2003, 8: 31—39
- 19 Tong Y P, Li A G, Cai Y W, et al. Mössbauer study of atmospheric aerosols of Shanghai. *Environ Sci Techn*, 2001, 35 (7): 1432—1436[DOI]
- 20 Yao X H, Chan C K, Fang M, et al. The water-soluble ionic composition of PM2.5 in Shanghai and Beijing, China. *Atmos Environ*, 2002, 36: 4223—4234[DOI]
- 21 唐五湘, 程桂枝. Excel 在预测中的应用. 北京: 电子工业出版社, 2002. 66
- 22 钟文杰, 贺博, 李征, 等. USTCXAFS 2.0 软件包. 中国科学技术大学学报, 2001, 31: 328—333
- 23 Papaspiropoulos G, Menten B, Kristiansson P, et al. A high sensitivity elemental analysis methodology for upper tropospheric aerosol. *Nuclear Instrum Methods Phys Res B*, 1999, 150: 356—362[DOI]
- 24 王荫淞, 李爱国, 魏仑, 等. 用 X 射线吸收近边结构谱研究大气颗粒物中元素的种态. *核技术*, 2004, 27(11): 810—813
- 25 Wei F, Teng E, Wu G, et al. Ambient concentrations and elemental compositions of PM10 and PM2.5 in four Chinese cities. *Environ Sci Techn*, 1999, 33: 4188—4193[DOI]

(2005-05-20 收稿, 2006-02-21 接受)