

黄石市大气颗粒物的特征分析

李立忠¹ 朱璐¹ 金焰² 陈锋² 喻珊¹

(1 中南民族大学 资源与环境学院, 武汉 430074 2 黄石环境监测站, 黄石 435000)

摘要 为监测和分析大气污染物,采集了湖北黄石市大气颗粒物样品,利用扫描电镜、电子能谱仪和 X-射线光电子能谱仪对其进行了形态观察和化学成分分析。结果显示:颗粒物多为不规则形貌不同的颗粒,是各种尘源的混合体。各颗粒微区中 C、O、Si、Ca、Fe 元素较多,其次是 Si、S、Al、Na 等。Si 的主要存在形式为硅酸盐、 SiO_2 ; Na 的主要存在形式为 Na_2SO_4 、 Na_3PO_4 ; Ca 的主要存在形式为 CaF_2 ; S 的主要存在形式为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

关键词 大气颗粒物; 扫描电镜; 电子能谱; X-射线光电子能谱分析

中图分类号 X513; X859 文献标识码 A 文章编号 1672-4321(2017)04-0014-03

Characteristic Analysis of Atmospheric Particles in Huangshi City

Li Lizhong¹, Zhu Lu¹, Jin Yan², Chen Feng², Yu Shan¹

(1 College of Resources and Environmental Science, South-central University for Nationalities, Wuhan 430074, China;

2 Huangshi Environmental Monitoring Station, Huangshi 435000, China)

Abstract In order to monitor and analyze the air pollutants, the samples of atmospheric particles were collected in Huangshi City, Hubei Province. Their morphology and chemical composition were analyzed by SEM, EDS and XPS. The results indicated that the particles were mostly in irregular shape, being a mixture of various dust sources. Atmospheric particles were mainly composed of C, O, Si, Ca and Fe with small amount of Si, S, Al and Na in each microdomain. Element Si existed in the form of silicate or SiO_2 , Na in Na_2SO_4 or Na_3PO_4 , Ca in CaF_2 , and S in $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Keywords atmospheric particles; SEM; EDS; XPS

大气颗粒物是大气中存在的各种固态和液态颗粒状物质的总称。各种颗粒状物质均匀地分散在空气中构成一个相对稳定的庞大的悬浮体系,即气溶胶体系,因此大气颗粒物也称为大气气溶胶^[1],是城市大气污染中的突出问题。利用电镜观察城市大气中悬浮颗粒污染物的形貌特征并进行成分分析是近年来环保领域的重要研究手段,对有效治理大气污染和开展空气质量预报有十分重要的意义。本文用扫描电镜和 X-射线光电子能谱仪对黄石市大气颗粒物进行分析,通过进行形貌特征、成分分析比较及来源分析,为制定相应的防污染措施提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 仪器

大气采样器(DQ-4A 型,江苏电分析仪器厂),扫描电镜(SEM, SU8010 型,日立公司),电子能谱仪

(EDS, Model 550i 型),X-射线光电子能谱仪(XPS, VG Multilab 2000 型, Thermo 公司),混合纤维素酯微孔滤膜(浙江省海宁市医药器材厂)。

1.2 采样方法

样品取自黄石市下陆区,采样器设置在 8 楼楼顶,采样高度 18~20 m,采样时间及条件为时间:2014 年 6 月 16 日 8:53;温度:30.0 °C;大气压:99.61 kPa, 0 °C 标况;流量:1335.6 m³/d。从收集大气悬浮颗粒污染物的滤膜上剪下面积约 50 mm² 的小块,粘在样品台上,用扫描电镜进行形貌观察,用 X-射线光电子能谱仪进行成分分析^[2]。

2 结果与讨论

2.1 大气颗粒物 SEM 结果分析

大气颗粒物 SEM 图像结果见图 1。由图 1 可见:大气颗粒物呈各种形貌,多为不规则状,表面凹凸不

收稿日期 2017-03-06

作者简介 李立忠(1963-)男,副教授,博士,研究方向:污染生态学, E-mail: li61071@163.com

基金项目 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(CZW14014);黄石市环保局资助项目(HZY16016)

平 分布不均匀 粒度为 0.1 ~ 5 μm. 有的呈球形 表面粗糙 大小为 0.1 ~ 0.5 μm(见图 1a ,1b); 还有的呈长条形 大小为 1 ~ 7 μm 的颗粒; 也有多边形 大小为 1 ~ 3 μm 的颗粒 表面光滑 形状不规则(见图 1c , 1d 1e 1f); 有的呈圆管状交织在一起(见图 1c ,1f) , 直径不等 轮廓清楚的纤维状物, 为混合纤维素酯微孔滤膜^[3]. 周巧琴等^[4] 对福州市大气颗粒物的电镜观察也得到相近结果.

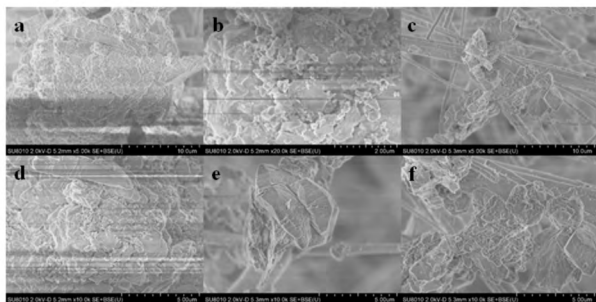
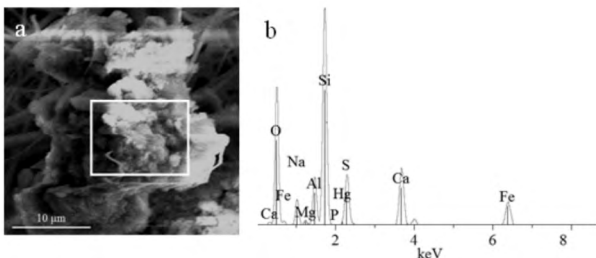


图 1 大气颗粒物 SEM 图像

Fig.1 SEM of atmospheric particles

2.2 大气颗粒物 EDS 结果分析

用电子能谱仪对上述大气颗粒物进行成分分析, 方法参考文献[5]. 大气颗粒物 A 微区 EDS 图结果见图 2 和表 1, 由图表可见: 样品 A 微区中含 O、Si、Ca 元素较多 约为 77% 其次为 Fe、S、Al、Na、Mg.



a) 选择区域; b) 所选区域 EDS 图谱

图 2 大气颗粒物 A 微区 EDS 图

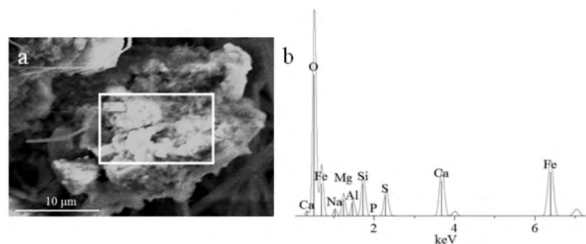
Fig.2 EDS spectrum of atmospheric particles in microdomain A

表 1 大气颗粒物 A 微区各元素成分

元素	强度 I / s^{-1}	原子百分比 / %	w / %
O	22.20	50.444	32.595
Na	4.52	4.016	3.728
Mg	1.04	0.703	0.690
Al	8.81	4.802	5.233
Si	39.78	20.538	23.296
P	0.44	0.254	0.318
S	9.78	5.221	6.761
Ca	12.66	7.239	11.717
Fe	5.91	6.722	15.160
Hg	0.49	0.062	0.501

大气颗粒物 B 微区和 C 微区的 EDS 图分别见图 3、表 2 和图 4、表 3. 结果表明: 样品 B、C 微区中含

O、Fe、Ca 元素较多 约为 84%、83% 其次为 Si、Mg、S、Al、Na.



a) 选择区域; b) 所选区域 EDS 图谱

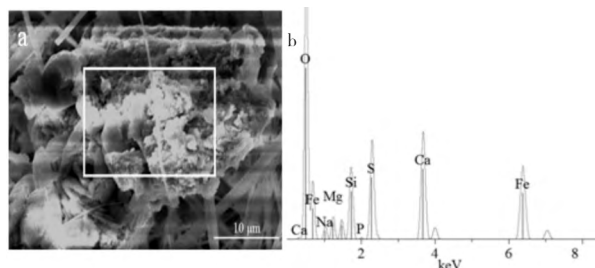
图 3 大气颗粒物 B 微区 EDS 图

Fig.3 EDS spectrum of atmospheric particles in microdomain B

表 2 大气颗粒物 B 微区各元素成分

Tab.2 Element composition of atmospheric particles in microdomain B

元素	强度 I / s^{-1}	原子百分比 / %	w / %
O	68.11	60.925	37.295
Na	2.87	1.714	1.508
Mg	8.30	3.504	3.259
Al	6.09	2.040	2.106
Si	17.01	5.010	5.384
P	0.57	0.161	0.191
S	11.65	3.057	3.751
Ca	22.68	6.456	9.900
Fe	29.51	17.132	36.607



a) 选择区域; b) 所选区域 EDS 图谱

图 4 大气颗粒物 C 微区 EDS 图

Fig.4 EDS spectrum of atmospheric particles in microdomain C

表 3 大气颗粒物 C 微区各元素成分

Tab.3 Element composition of atmospheric particles in microdomain C

元素	强度 I / s^{-1}	原子百分比 / %	w / %
O	55.32	60.317	37.410
Na	3.17	1.908	1.700
Mg	5.16	2.213	2.086
Al	4.51	1.529	1.599
Si	16.18	4.840	5.270
P	0.77	0.220	0.264
S	23.39	6.328	7.866
Ca	28.31	8.541	13.270
Fe	22.99	14.105	30.535

2.3 大气颗粒物 XPS 结果分析

参考文献[6], 用 XPS 分析大气颗粒物全元素, 结果见图 5. 由图 5 可见: 图中两个较为明显的峰分别

为 C、O 的峰 峰值分别约为 284.63 eV 和 531.84 eV , Si、S、P、Cr 也有较明显的峰 ,其他元素如 Cu、Pb、As、Zn、Na、Mg、Al 等的谱线则多以俄歇线的方式出现。

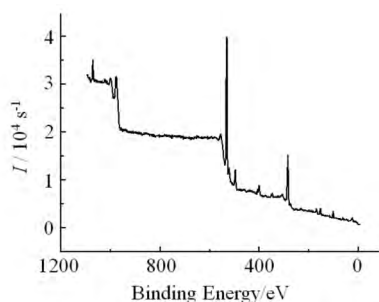
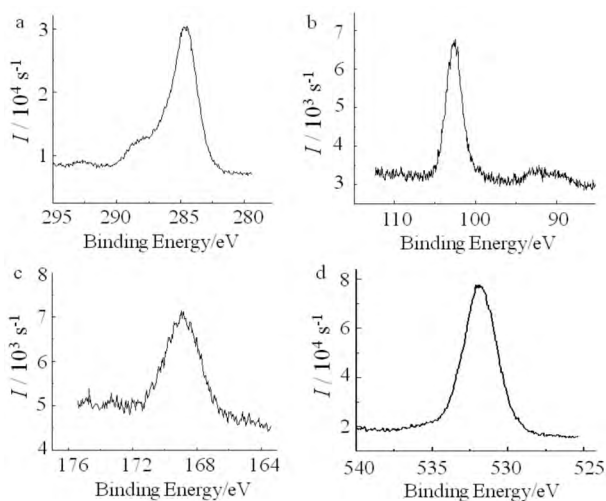


图5 大气颗粒物 XPS 全元素分析图

Fig.5 Survey (full range) XPS spectrum of atmospheric particles

大气颗粒物的 XPS 窄扫描谱见图 6. 由图 6 分析发现: C 1s 为多峰形状 ,存在形式为 C—C、C—H、C—O、C=O; Si 2p 结合能为 102.6 eV ,说明硅以氧化态形式存在 ,可能是 SiO₂ 或硅酸盐; S 2p 结合能为 168.8 eV ,以硫酸盐形式存在; P 2p 结合能为 133.7 eV ,以磷酸盐形式存在; Cr 2p 结合能为 578.9 eV ,以铬酸盐形式存在; O 以氧化物的形式存在; Ca、Na、Zn、Pb、Cu 等以金属离子形式存在. 可以推测: Si 的主要存在形式为硅酸盐、SiO₂; Na 的主要存在形式为 Na₂SO₄、Na₃PO₄; Ca 的主要存在形式为 CaSO₄、CaF₂; S 的主要存在形式可能为 Fe₂(SO₄)₃. 含 Si、Al 较高的硅酸盐属于土壤尘 ,含 S 的是汽车尾气尘 ,含 Ca 较高的是建筑尘^[4].



a) C 1s ; b) Si 2p ; c) S 2p ; d) O 1s

图6 大气颗粒物 C 1s、Si 2p、S 2p、O 1s XPS 窄谱分析

Fig.6 C 1s , Si 2p , S 2p and O 1s XPS narrow spectrum analysis for atmospheric particles

黄石市有着雄厚的工业基础 ,分布了冶炼厂、水泥厂、钢铁厂等工业基地 ,Fe 含量源尘应该是工业

尘. 综上所述说明这些大小不等形貌不同的颗粒物表面特征符合建筑尘、汽车尾气尘的特点 ,是各种源尘的混合物. Ramirez^[7]、Wawros^[8] 对大气气溶胶进行分析也得出了相似的结论.

3 结论

(1) 此次采集的样品是距地面 18 ~ 20 m 处的大气颗粒物 ,分析结果表明: 大气颗粒物中主要元素有 C、O、Si、Ca、Fe ,微量的有 Cu、Cr、Pb、As、Zn、Hg、Na、N、S 等元素. 其化学形态主要有碳氧化物、SiO₂、硅酸盐、Na₂SO₄、Na₃PO₄ 等 ,是土壤尘、建筑尘、汽车尾气尘、工业尘叠加在一起的源尘混合物 ,粒度在 0.1 ~ 7 μm 之间.

(2) 通过扫描电镜观察和 X-射线能谱仪对大气颗粒物进行形态学特征和成分分析是一种快速、可靠的分析方法 ,通过观察其形貌特征并分析其元素组成 ,能推测其化学形态和来源 ,为大气环境及污染的动态实时监测提供重要的科学依据 ,对有效治理大气污染和开展空气质量预报具有十分重要的意义.

参 考 文 献

- [1] 杨永成 ,张晓凯 ,李 超 ,等. 长清地区春季大气中颗粒物的 SEM 观察与分析 [J]. 分析测试技术与仪器 , 2015 , 21(4) : 236-243.
- [2] 王继勇 ,杨子陆 ,陈加立 ,等. 一株产脲酶菌株的分离及其固化土壤中 Cd²⁺ 的研究 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2017 , 36(1) : 17-20.
- [3] 刘合凡 ,葛良全 ,罗耀耀 ,等. 室内可吸入肺颗粒物 PM_{2.5} 采集实验与 SEM 观察 [J]. 分析实验室 , 2015 , 34(6) : 650-653.
- [4] 周巧琴 ,蔡传荣 ,李 耕. 大气悬浮颗粒物的电镜观察 [J]. 电子显微学报 , 2002 , 21(5) : 804-805.
- [5] 赵新筠 ,钱冰青 ,陆亚超 ,等. 碘离子掺杂的对苯二甲酸铋的可见光催化降解罗丹明 B [J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2016 , 35(4) : 12-16.
- [6] 黄正喜 ,刘献平 ,吴腊梅 ,等. α-Bi₂O₃/TiO₂ 纳米粒子的制备及其光催化性能的研究 [J]. 中南民族大学学报(自然科学版) 2016 , 35(1) : 17-22.
- [7] Ramirezleal R , Vallemartinez M , Cruzcampas M. Chemical and morphological study of PM₁₀ analysed by SEM-EDS [J]. OJAP 2014 , 3(4) : 121-129.
- [8] Wawros A , Talik E , Pastuszka J S. Investigation of winter atmospheric aerosol particles in downtown Katowice using XPS and SEM [J]. Microsc Microanal , 2003 , 9(4) : 349-358.