

PIXE 分析技术在大气环境研究中的应用*

朱光华 汪新福[√] 王广甫
(北京师范大学低能核物理所, 北京市辐射中心 北京 100875)

X831.02
X513
~~X837~~

摘 要 概述了 PIXE 分析技术在大气颗粒物特性、来源等研究中的几个应用实例。

关键词 PIXE 分析 大气颗粒物 绝对主成份分析
分类号 X513

大气环境

1 引言

PIXE 分析具有灵敏度高、分析速度快、多元素同时分析能力强和非破坏性分析等一系列优点,在大气环境研究中,显示出巨大的优越性:它与多级撞击式采样器相结合,可以获得大气颗粒物中各元素浓度的粒径分布谱,与时间序列采样器相结合可获得大气颗粒物中各元素浓度随时间的变化谱(由此可转换成随气象条件的变化谱),其分辨时间可达到一小时。PIXE 分析对采集在滤膜上的大气颗粒物样品,不需要进行化学处理,直接放入真空靶室中用高速质子轰击,通过测定元素发射出来的特征 X 射线,就可定量确定样品中各元素的浓度,避免了化学处理过程中可能引起的元素污染或丢失。因此,PIXE 分析能很好地保持样品中元素浓度间固有的相关性,由 PIXE 分析得到的数据,进一步作组分处理,能正确地将颗粒物的来源解析出来。

2 土法炼锌引起大气污染对人体影响的研究

锌矿中铅、镉是共生元素,贵州土法炼锌引起的大气污染已在这一地区发现儿童铅中毒的病例。从对人体健康影响的角度建立一个评价土法炼锌对大气污染程度的模式是十分必要的,因为人体对颗粒物的吸入效率、吸入后在体内停留的部位和颗粒物的大小密切相关,所以它应包含元素浓度和粒径两个

参数。本课题组用分八级的撞击式采样器进行大气颗粒物采样,用 PIXE 方法进行元素浓度测定,得到 21 种元素的粒径分布谱,由数值拟合方法^[1]求出实验测得的元素浓度粒径分布谱的分布参数:质量中值直径和几何标准偏差。

由于常规的大气环境质量评价方法,如概率统计法和大气质量指数法等^[2],模式中均不含有粒径分布参数,因此不能确切反映对人体的影响。因此,本课题组用辐射防护计算中采用的沉积-滞留模型^[3],计算了不同粒径的各种元素在鼻咽部、气管-支气管部和肺部的沉积分数,并提出在该地区从事轻微活动的人,用一昼夜中某元素在人体肺部的沉积量作为该地区大气中该元素的评价量。根据这一模式计算了贵州土法炼锌地区大气污染最严重的 1 号采样点中 Zn、Pb、Cd、As、Br、S 等 6 种元素一昼夜中在人体肺部的沉积量,并将它们与北京城区和南极长城站地区相应值进行比较^[4]。尽管土法炼锌地区大气中总颗粒物重量一般都在 $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 以下,远低于北京城区的水平($\sim 600 \mu\text{g}/\text{m}^3$),但是由于土法炼锌的排放物的粒径很小,吸入肺部的分数很高,这 6 种元素一昼夜里在人体肺部的沉积量在土法炼锌地区比北京地区要高得多,比南极长城站地区更要高出 2~4 个数量级。这一结果清楚地揭示了土法炼锌产生的大量可吸入肺部的细粒子是造成儿童铅中毒的原因。

* 国际原子能机构(IAEA)研究合同和国家自然科学基金资助课题,课题编号 RCP-4901/RB 4937188 和 49673250.

3 南极长城站地区大气颗粒物中超细粒子来源研究

1987年春夏季,用八级撞击式采样器分别在太平洋上开阔地区和南极长城站地区进行了大气颗粒物采样.用PIXE方法测量了采集的样品18种元素的浓度^[5].太平洋上开阔地区的颗粒物主要来自海洋气溶胶,它们大都分布在粗粒子区,超细粒子的含量极少.在南极长城站地区,一部份分布在粗粒子区,由这些元素浓度相对海水元素浓度的富集因子接近1,知道它们也是来源于海洋气溶胶,只是与太平洋上的相比其粒径向小的方向移动了.这可能是由于大的粒子在传输过程中容易沉降造成的.在超细粒子区,两地有着明显的差异,长城站地区超细粒子的浓度远高于太平洋上开阔地区.从富集因子计算表明,这些超细粒子中各种元素的浓度相对于地壳元素浓度和海水元素浓度都大大富集了,因此它们应来源于人为污染物.究竟这些人为污染物是起源于当地还是从远处搬运过来的?本课题组对陆地上几种有代表性的人为污染源的粒径分布进行了测定^[6],发现这些人为污染源中超细粒子浓度与细粒子浓度比都明显低于南极长城站地区超细粒子与细粒子的浓度比.各种粒子的除去机制与其粒径大小有着密切联系:粗粒子主要是通过干沉降,细粒子主要通过湿沉降,而超细粒子是通过相互碰撞凝聚成细粒子后再通过湿沉降从大气中除去^[7].由此推断,南极长城站地区大气气溶胶中的超细粒子主要来源于遥远大陆搬运过来的人为污染物.在遥远大陆上产生的人为污染物进入平流层后,由于那里的气溶胶密度相对变低,超细粒子凝聚成细粒子的几率变小,在输运过程中细粒子不断被雨雪冲刷出去,因此使超细粒子浓度与细粒子浓度之比升高.这一结论与在这一季节气旋向南移至长城站地区并形成热沉降这一气象现象是符合的.

4 北京西郊大气颗粒物来源的绝对主成份分析

1993年春季,用步进式时间序列自动采样器在北京西郊进行了大气颗粒物采样.步进时间间隔设置为三小时,用PIXE分析法获得了21种元素浓度随时间的变化.选择其中浓度远高于PIXE探测限的16种元素进行绝对主成份分析^[8].得到了本征值大于1的五个主成份,然后进行最大方差旋转,得到具有物理意义的因子负荷.五个主成份共解释方差的87%,其中成份1:22%,成份2:21%,成份3:20%,成份4:14%,成份5:10%.从因子负荷看,成份1主要来自S、Cl、K、As和Se等元素,S和As是燃煤的指示元素,推测它代表燃煤烟尘.成份2主要来自Mn、Fe、As、Pb和Br等元素的贡献,它可能代表炼钢厂的排放物和汽车尾气.在采样点的西边有一座炼钢厂和几条交通道路,在采样点的东北边有一座燃煤热电厂,成份1和2分别反映了它们的贡献.当成份1上升时,成份2下降,二者呈现相反的变化,这是因为炼钢厂和燃煤热电厂处于采样点两侧,当主风向是西风时,炼钢厂方向来的排放物被刮到采样点,这时从燃煤热电厂来的排放物就不容易到达采样点;当主风向转为东北风时,则出现相反的情形.成份3主要来自Al、Si、Fe与Ca等的贡献,它们是典型的地壳元素,因此它代表土壤尘.成份4的绝对得分有一个尺度约72小时的变化周期,它对应当时高空一股持续3天的气流,因此可能代表从远处输送过来的气溶胶.成份5的绝对得分随时间的变化,存在着明显的昼夜变化周期,从因子负荷看,它主要来自Ca、Ti等元素的贡献,它们是水泥的主要成份,因此推测成份5代表建筑尘,建筑工地白天工作夜间停工,与成份5具有明显的昼夜变化是一致的.

5 黄土中古季风信息的提取

黄土被认为是古大气颗粒物沉积而成

的,它可能记录着古季风变迁的信息.黄土地质学家曾企图通过对不同时期沉积的黄土进行化学成份分析去获取这种信息,结果未能如愿.因为大气颗粒物沉积到地面后经受了更多再作用过程,改变了它原来的化学组成.本课题组在黑木沟黄土剖面上采集了 102 个黄土、古土壤样品,用 PIXE 方法对这些样品进行元素分析,再用主成份分析得到了代表古大气粉尘和沉积后再作用生成物两个主成份.从古大气粉尘成份中成功地提取了古季风的信息^[9],它与黄土层—古土壤层的形成解释十分一致.

6 结束语

上述工作表明,PIXE 分析技术与分级采样器和时序采样器等结合起来,不仅可获得大气颗粒物中各元素的浓度值,还可获得它们的粒径分布谱和时间变化谱,由此可更准确地评价大气质量.结合富集因子计算和多变量统计分析,可获得比常规分析更多、更精确的信息.随着 PIXE 技术的广泛应用,这一技术定将在大气环境研究中发挥重要作用.

当然,准确信息获取的基础是 PIXE 分析的准确性.几年来,本课题组在这一领域的研究中,实施了 PIXE 分析的质量控制规范并三次参加 PIXE 分析国际比对.从国际原子能机构组织的比对中获得了“Very good”的评价.在日本地球财团基金会组织的两次比对中,也获得了优秀的成绩.因此,在美国国家科学

出版的“China and globe chang”一书中评价本课题工作时指出:“这个实验室分析大气气溶胶样品,已经得到国际承认,它参加了与美国元素分析公司及日本京都大学的横向比对,结果表明它具有产生高质量分析结果的能力”.

参 考 文 献

- 1 朱光华,沈新尹,汪新福等.大气气溶胶粒径分布的数值拟合.北京师范大学学报,1991,27(3):309~314
- 2 吴鹏鸣,姚荣奎,鲍子平.环境监测原理与应用.北京:化工出版社,1991,726~744
- 3 Task Group on Lung Dynamics. Deposition and Retention Models for Intereal Dosimetry of the Human Respiratory Tract. Health Physics, 1966, 12:173~207
- 4 Zhu Guanghua, Shen Xinyin, Wang Xinfu et al. PIXE Analysis of the Atmospheric Aerosol around the Great Wall Station. IJPIXE, 1990,1: 73~84
- 5 朱光华,汪新福,沈新尹等.南极长城站地区 1987 年夏季大气气溶胶研究.南极研究,1990,2:44~49
- 6 Zhu G, Wang X, Shen X, Zhang X et al. Characterization of Size Distributions of Elemental Mass Concentrations in Atmospheric Aerosols Derived from Different Sources. Nucl Instr and Meth, 1993, B75:245~248
- 7 Whitby T. The Physical Characteristics of Sulfur Aerosols. Atmospheric Environment, 1978, 12: 135~159
- 8 朱光华,张小曳,吕位秀. PIXE 分析与统计处理相结合研究大气污染.中国核科技报告.北京:原子能出版社,1994,CNIC-00856,1~9
- 9 张小曳,Arimoto R,朱光华等.中国内陆大气颗粒物的搬运、沉积及反映的气候变化.中国科学,1994,B24(12):1314~1322

Applications of PIXE in Study of Atmospheric Environment

ZHU Guanghua WANG Xinfu WANG Guangfu

(Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University,
Beijing Radiation Center, Beijing 100875)

Abstract Some examples of applying PIXE on the atmospheric particulate are briefly introduced in this paper.

Key Words PIXE analysis atmospheric particulate absolute principle component analysis