

摘 要

本工作与北京房山区环保局合作,在良乡府前广场和附属中学设立两个采样点,使用 Gent 二级级联采样器采集粗颗粒物(PM₁₀—PM_{2.5})和细颗粒物(PM_{2.5})大气颗粒物(APM)样品,共分析 2005 年 3 月至 2005 年 9 月期间收集的样品 100 余件。使用中子活化分析(NAA),结合本实验室建立的 k_0 法-相对法兼容软件共测定了多达 40 个元素的含量。同时对 2004 年 100 余件样品的数据进行了处理,得出采样期间府前广场粗颗粒物和细颗粒物的平均体积浓度分别为 $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $42.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,附属中学粗颗粒物和细颗粒物的平均体积浓度分别为 $108.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $47.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$,研究了良乡两采样点污染物不同季节的特征,描述了颗粒物污染在各季节的不同特点,以及由特征污染元素的规律变化所反映的排放源的季节变化规律。另外,对北京良乡这两个站点近两年来大气污染变化趋势的分析表明,府前广场颗粒物的体积浓度呈下降趋势,而附属中学颗粒物的体积浓度呈上升趋势,显示了生活区环境治理的迫切性。此外,结合特殊气象条件,解释了特殊污染元素 Ag 的异常来源,也将两年期间 Ag 的变化趋势作了对比。

通过对两个地点多组样品的系统分析,揭示了北京良乡两采样点的 APM 特征、元素富集程度以及两地污染源类型。采用富集因子分析、元素关联以及时间趋势分析等现代统计分析方法对北京良乡大气颗粒物污染进行了源解析研究,得出良乡大气颗粒物污染主要是扬尘、土壤等地壳源,其次来自于冶金、燃料燃烧或垃圾焚烧等,两采样点污染类型基本类似,只是富集程度有所差异。

关键词: 大气颗粒物, 中子活化分析, 富集因子分析, 元素关联

ABSTRACT

This work cooperated with environment safeguard bureau of Fangshan district of Beijing. Two sampling sites were set at Fu Qian Guang Chang and Fu Shu ZhongXue. The Gent stacked filter unit(SFU) was used to collect fine(diameter<2.5um) and coarse(diameter<10um) airborne particulate matter(APM). About 100 samples which was collected during Mar 2005 to Sep 2005 were analyzed by the use of Instrumental Neutron Activation Analysis and hybrid K0&relative software developed by our lab. More than 40 elements were determined. At the same time, The data of APM in 2004 were also disposed. Through the analysis, several results were gotten. The average volume concentration of coarse and fine particulate matter in Fu Qian Guang Chang was $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ and $42.3\mu\text{g}/\text{m}^3$, another sampling site was $108.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ and $47.1\mu\text{g}/\text{m}^3$. The pollutant character of sampling sites was studied and characteristic of particulate matter was described in different seasons, then got the variety rules of pollutant source along with the change of seasons. Meanwhile, the airborne pollutant variety rules of Liangxiang of Beijing during the two years indicated the average volume concentration of APM in Fu Qian Guang Chang presented descending rules and Fu Shu Zhong Xue reverse. This showed the urgency of environment treatment. Additional, We combined the special weather to explain Ag element's abnormal origin and compared its variety rules in the two years.

Through the system analysis, it announced APM's character, elements enrichment degree and style of pollutant source of the two sampling sites in Liangxiang of Beijing. The statistical methods such as Enrichment Factor(EF), elements correlation and time series analysis were adopted to study the pollutant source of APM. Then it showed the major APM source of Liangxiang came from the earth's crust including dust, soil etc. and the other came from metallurgy, fuel combustion, garbage burning and so on. The two sampling sites' pollutant style basal similarity and only the enrichment degree was different.

Keywords: Airborne Particulate Matter(APM), Neutron Activation Analysis(NAA), Enrichment Factor(EF), elements correlation

第1章 前言

本论文课题来源分为两部分，一是国际原子能机构（IAEA/RCA）国际合作项目：改进亚太地区城市大气质量管理信息（RAS/7/013 improved information of urban air quality management in the RCA region），二是北京市良乡大气污染研究项目。论文是建立在与北京市良乡环保局合作的基础上完成的。

随着人们生活水平的提高和环保意识的加强，日渐增高的大气颗粒物（Airborne Particulate Matter, APM）水平所造成的污染问题被越来越多的人所关注。工业的不合理排放，以及城市布局的不合理等使大气质量急剧恶化，威胁着人类的生存和发展。

大气颗粒物是大气中以固态或液态形式存在的粒子，是大气中主要的污染物之一，有越来越多的证据表明人类健康状况与大气中气载颗粒物的水平升高有关^[1]。比如：高死亡率的呼吸道病症，肺功能损伤（Dockey, 1989, 1994）等。此外，它可以在很多方面对环境造成影响。例如：火山爆发、森林火灾以及工业排放的废气等不仅会造成空气污染，使空气质量发生根本变化，还可以引起到达地面的太阳辐射量明显减弱^[2]，APM的直接辐射效应和间接辐射效应都可以导致地球表面温度降低和降雨量减少，甚至会引起季风降雨带的移动，而气溶胶可以明显降低能见度^[3]。因此，大气中各种颗粒物包括沙尘暴形成的各种粒度的气溶胶成为当今大气环境问题的主要研究焦点，而研究的重点也从总颗粒悬浮物（TSP）到可吸入颗粒物（PM₁₀），特别是可吸入颗粒物中的细颗粒物（PM_{2.5}）^[4]。

二十世纪八十年代以来，国际上对 APM 的研究更加重视，研究获得了飞速的进展。科学家们已经认识到大气颗粒物污染问题不只是局域性问题，而且还是全球性问题。气溶胶远距离输送被认为是全球生物地球化学循环的重要途径之一，也成为研究全球环境变化及生态危机的重要领域。

我国近年在经济腾飞的同时也遭到环境污染的严峻挑战。亚洲发展银行 1997 年的报告指出：“亚洲环境已经受到严重污染导致其质量很差，甚至已经不只危害人类的生活质量并且危害其经济发展速度。世界污染最严重的 15 个城市中有 13 个在亚洲。” 1998 年世界卫生组织（WHO）列出的 10 个污染最严重的城市中国占了 7 个（太原名列第一，北京名列第二），到 1999 年发展到 9 个^[5]。

我国机动车的大量增加，不仅将造成大多数大中城市空气的严重污染，而且将对东亚及整个太平洋的海洋大气体系发生重要影响。据预测对流层的臭氧

浓度因之可能增加数十 ppb, 而硝酸盐在大洋表层水的沉降将使北太平洋表层水的碳生产力增加百分之几^[6]。

沙尘暴目前在我国北方的春季时有发生, 北京因其特殊的地理面貌也深受影响, 沙尘是北京春季大气颗粒物污染的一个重要来源。沙尘暴是由冷锋前后的强风在干旱、半干旱地区卷起大量沙尘而形成的, 它的主要危害是大风和沙尘, 并能够通过高空被传输到我国的东南沿海^[6-8]、韩国^[9-10]、日本^[8, 11, 12]甚至北美地区^[13-14]。因其在生物地球化学循环及全球环境变化中的重要作用而受到世界科学家的关注。

北京气溶胶浓度每年有三分之二以上的时间超过国家环境空气质量二级标准, 因此, 北京市采取了很多紧急措施来控制空气污染^[15]。空气污染已经从二十世纪八十年代末的燃煤和大风扬尘污染转化为燃煤、机动车尾气、风起扬尘以及垃圾焚烧等各种污染源的混合型污染, 已经引起了各国科学家越来越多的重视。

1.1 国内外 APM 研究现状

人类较早的认识到大气颗粒物的危害, 从而开拓了对其进行研究的领域。研究内容也越来越广, 从对 APM 单个元素分析到化合物的种态研究^[16]; 从对 APM 无机物到有机组分的研究, 如 Robinson^[17] Gordon^[18]等利用晕苯的含量来判断汽车排气对多环芳烃的贡献, 我国钟晋贤等较早开展的城市空气颗粒物中烃类物质的研究^[19]; 从对 APM 的短期特殊情况分析到短期特殊情况分析和长期监测相结合, 例如早在 70 年代, 人们发现大洋深海沉积物的许多重要成分来自于大气传输。到 80 年代初期, 以 Duce 为首的大气科学家开始了大洋上空气溶胶的大尺度的调查研究^[3]。最终到对 APM 采取多种分析手段结合多种数学模型解决源解析的研究, 如 1992 年国际原子能机构 (IAEA) 成立了使用核相关技术研究大气污染的协作项目^[4], 等等。

迄今, 基本上各种分析手段都用到了 APM 的分析上, 包括各种常规分析和多种核分析手段, 有中子活化分析 (NAA)、X 射线荧光衍射 (XRD)、质子诱发 X 射线荧光 (PIXE) 等等。而以中子活化分析为代表的核分析技术因其检测限低、准确度好, 所需样品量小、能同时分析数十种元素, 以及非破坏等优点成为气溶胶分析的最有效手段之一。

我国在本世纪前五十年就有了对沙尘暴的记载, 但针对 PM_{2.5} 的研究刚刚起步, 尚未形成大规模、高层次的系统研究。一些城市如北京、天津、上海、西安, 虽然对细颗粒物污染有了一定的研究, 但大多数只是个别地点、短期的监测, 尚不能对其污染特征进行较为全面的分析。

1.2 对大气颗粒物分析的目的和意义

研究大气颗粒物对环境和人体健康的影响，需要了解其化学成分、粒度分布及两者的关系。很多国家都已开展了对总悬浮颗粒物（TSP）（即空气动力学等效直径小于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒物）总体元素和化学组成总量的研究。实际的大气颗粒物粒子形状并不规则，但如果某粒子与常温、常压下密度为 $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的球形粒子具有相同的迁移速度，则将该球形粒子的直径定义为实际大气颗粒物粒子的空气动力学等效直径（Aerodynamic Equivalent Diameter, AED）。但更多的证据表明了按照粒径分类的大气颗粒物及其与健康效应的研究是目前与未来研究的焦点。这是因为大气颗粒物中的可吸入颗粒物会直接影响人类的健康，近年来的流行病学研究表明环境中的气溶胶的浓度特别是细颗粒物与健康有直接关系。按 APM 的健康效应，目前主要将大气颗粒物分为 PM10—PM2.5 和 PM2.5 两种粒径范围。PM10 是指 AED 小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物；PM2.5 指 AED 小于 $2.5\mu\text{m}$ 的颗粒物。粗颗粒物则是指 AED 介于 $2.5\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 之间的颗粒物；细颗粒物就是 PM2.5。研究发现，PM10 可进入呼吸系统，从而对人类造成实际危害。从图 1.1^[20]气溶胶粒径分布图可看出杀虫剂、煤飞灰、扬尘、细菌等多种有害颗粒物分布在 PM10 和 PM2.5 粒径范围内，从表 1-1 可得出不同粒径的颗粒物在人体沉积部位的危害^[21]。

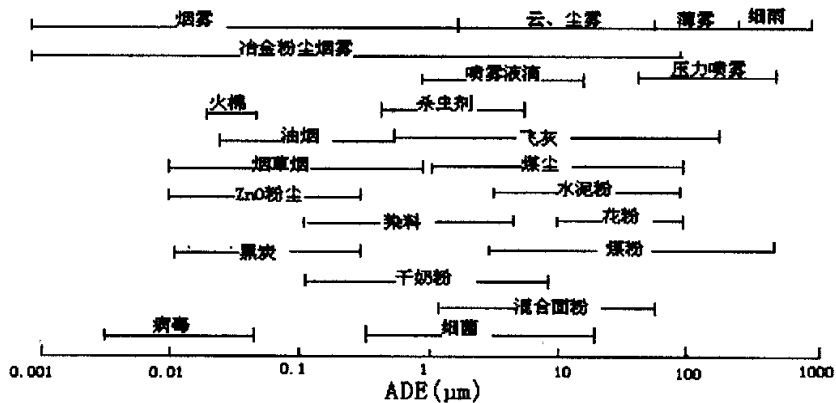


图-1.1 APM 粒径分布

表 1-1 不同粒径的颗粒物在人体沉积部位

	直径范围 (um)	卫生意义
1	≥ 7.0	绝大部分被人体阻留在体外, 只产生间接危害
2	7.0-3.3	穿入并滞留在上呼吸道
3	3.3-2.0	穿入并滞留在支气管
4	2.0-1.1	穿入并滞留在支气管末梢
5	≤ 1.1	穿入并滞留在肺泡

北京是世界污染最严重的城市之一, 季节性的沙尘暴现象更是严重影响了其作为首都和国际性大都市的形象。因此, 对大气颗粒物进行研究有重要的现实意义。1997年7月18日美国环保局公布了针对细颗粒物(空气动力学等效直径小于 $2.5\mu\text{m}$)的新标准——年平均为 $15\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 日平均为 $65\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 。而我国也制定了相应的策略, 国家环保总局于1997年颁布环监[1997]371号文件, 确定在全国46个城市率先进行空气质量预报, 北京市于1998年3月发布大气质量周报^[2]。这些措施的制定说明了世界上对大气颗粒物监测的重视。

研究大气颗粒物污染的最终目的是改善我们赖以生存的大气质量, 但达到这个目的需要一个较长的过程。对于污染要逐步改善和治理, 同时要宣传环保思想, 提高环保意识, 预防环境进一步受到污染。

1.3 APM 研究中的数学统计方法

大气污染物浓度是反映污染物进入大气后对环境造成的影响及其程度, 也是判断大气污染状况的基本依据。大气质量的优劣是由多因素及不同程度共同作用的结果。为了控制和削减大气中总悬浮颗粒物的含量, 对TSP进行防治, 不仅需要定性的了解大气中颗粒物的来源, 还要定量的计算出各个源对环境污染的贡献值(分担率), 即源解析^[22]。核分析技术可以获得样品中大量的信息, 建立或应用完备的数学模型对其进行分析, 提取有用信息也是核分析工作者不能回避的责任。环境科学中污染物来源的数学模型总体上可分为扩散模型(diffusion model)和受体模型(receptor model)两大类。扩散模型是以污染源为对象的, 而受体模型以污染区域为对象。前者研究和应用已经很多, 而后者主要在大气颗粒物的污染中被研究和应用。所谓受体模型, 就是通过测量

源和大气环境（受体）样品的物理、化学性质，定性识别对受体有贡献的污染源并定量计算出各污染源的分担率^[22]。

美国和日本的 Milter 和 Fried Lander 于 20 世纪 70 年代开启了大气颗粒物受体模型研究的先河，以后受体模型得到很大发展。目前用于源解析研究的受体模型包括富集因子分析（Enrichment Factors[EF]），化学质量平衡（Chemical Mass Balance[CMB]），特征向量分析——也称作主成分分析（Principal Component Analysis[PCA]），因子分析（Factor Analysis[FA]），经验正交函数（Empirical Orthogonal Function[EOF]），多元线性拟合（Multiple Linear Regression[MLR]），人工神经网络分析（Artificial Neural Networks[ANN]），簇分析（Cluster Analysis），傅立叶时间序列变换等一系列的多元数据分析方法^[3]。

受体模型的自然物理限制

- 1) 模型必须重现原始数据
- 2) 预言源必须为非负值
- 3) 源必须发射正质量
- 4) 各源贡献之和小于或等于受体质量

上述受体模型，化学质量平衡和因子分析已经比较成熟，而且被广泛的应用到环境污染研究之中，对政府部门制定环境污染控制战略发挥着重要的作用；神经网络的研究仍处于发展之中；其他几种方法也在研究发展之中^[1]。本论文由于时间和实验仪器等条件限制，仅采用富集因子受体模型结合元素关联和趋势分析对北京良乡大气颗粒物污染进行研究。此外，还借鉴了美国罗得岛大学 K. Rahn（1973，2002）等发展的面向地理区域而非面向排放源的多元素（22 个元素）示踪方法，通过对受体处多元素指纹特征与远距离某区域多元素指纹特征相似性研究来进行源解析。

1.3.1 富集因子分析

富集因子分析是指大气颗粒物中某元素浓度和参考元素的比值与地壳中同一元素浓度和同一参考元素的比值之比^[18]。其定义如下：

$$EF_{value} = \frac{(Cx/C_{Sc})_{sample}}{(Cx/C_{Sc})_{Mason}}$$

上式表示样品中某元素的浓度与样品中地壳源元素 Sc 的浓度比与地壳中该元素与地壳中 Sc 的浓度比的比值。显然某元素富集因子值大于 1，则表明其必然存在除地壳源之外的其它排放源。而富集因子值接近于 1，则说明该元素主要来自地壳，如土壤，扬尘等。

Sc 作为参考元素的选择并非唯一的, 实际上可代表地壳来源的元素有 Al、Si、Sc、Ti、Mn、Fe、Co、Y、Zr、Nb、He、Ta、Th 及 U 14 个稀土元素。这其中 Al、Si、Fe、Sc、Ti 是较佳的待选元素, 但是工业化使得 Fe 有很强的污染来源, Al、Si 和 Ti 的中子活化分析灵敏度不高^[23], 且随着 Al 越来越多的应用到工业中, 产生了 Al-Al₂O₃-样品的污染链, 甚至一些 Anderson 采样器都是 Al 的材料, 如果可由其他方法得到合适的数据, 那么 Ti 将是一个很好的参考元素。综上所述, 选择 Sc 作参考元素是因为:

- 1) Sc 在岩石或土壤中有较高的浓度。
- 2) Sc 有很少的污染来源。
- 3) NAA 灵敏。
- 4) 取样过程不易被沾污。

所以计算富集因子时选择 Sc 为参考元素, 参照 Mason^[24]的地壳元素丰度来计算富集因子值。

1.3.2 主成分分析和因子分析

在大气颗粒物样品的分析中, 为了尽可能完整地收集信息, 希望对每个样品能够定量测量到的元素种类越多越好, 而这正是中子活化分析的强项, 当然这可以避免重要信息的遗漏, 然而无论是从实际情况还是从统计的角度来看, 由于源项的存在和其元素谱的特征性, 这些元素(变量)存在着很强的相关性, 使得分析问题增加了复杂性。主成分分析与因子分析的任务就是要从受体处收集到的若干样品上的元素测量值来推断该地域附近的污染源项个数, 从数学的角度来看, 这就是降维的思想, 即用有限的不相关的综合变量(主成分或因子)来代替原来较多的相关变量的研究。变量的标准化与否对主成分的影响很大, 一般说来, 当变量取值范围差异很大或者说变量的量纲不同时应该考虑标准化。主成分分析不能得到源项元素谱分布。

因子分析可以被看作为主成分分析的一种推广, 但二者并不相同。主成分分析是从协方差阵或相关系数阵出发求得一组互不相关的主成分, 并选出前 K 个来替代原变量。而因子分析是用假设的公因子来解释原变量矩阵的内部结构。主成份法算法步骤如下:

- 1) 由实测样品元素体积浓度矩阵 X 计算相关系数矩阵。
- 2) 计算相关系数矩阵的特征根及单位化特征向量。
- 3) 由累计方差贡献率>80%原则确定主成份个数, 并将其作为公因子。
- 4) 计算因子载荷阵。
- 5) 根据各元素在各因子上的载荷, 并结合实际情况对公因子赋予解释。

1.3.3 化学质量平衡

将某元素在受体处测到的浓度表达为：在各排放源中该元素质量浓度与其对受体贡献率乘积之和。当元素浓度和排放源元素谱特征已知时，就可用几种方法解出源-受体贡献率，其中最常用的是有效方差最小二乘法。

所有当前应用的受体模型都是基于质量平衡的前提假设，例如：在一个取样点测到的所有大气颗粒物中 Zn 的质量浓度可认为是来自不同的独立的源项贡献之和，如：汽车尾气，垃圾焚烧场，冶炼厂等。可如下表示：

$$Zn_{总} = Zn_{汽车尾气} + Zn_{垃圾焚烧场} + Zn_{冶炼厂} + \dots$$

$Zn_{冶炼厂} (ng/m^3)$ 的浓度可表示为两项之积： $Zn_{冶炼厂} (ng/m^3) = (g_{Zn}) \times (f_{冶炼厂})$ 。 g_{Zn} 为 Zn 在冶炼厂排放颗粒物中的质量比 (ng/mg)， $f_{冶炼厂}$ 为来自冶炼厂排放颗粒物对受体质量浓度的贡献 (mg/m^3)。其原理亦可用图 2-1 很好的说明。

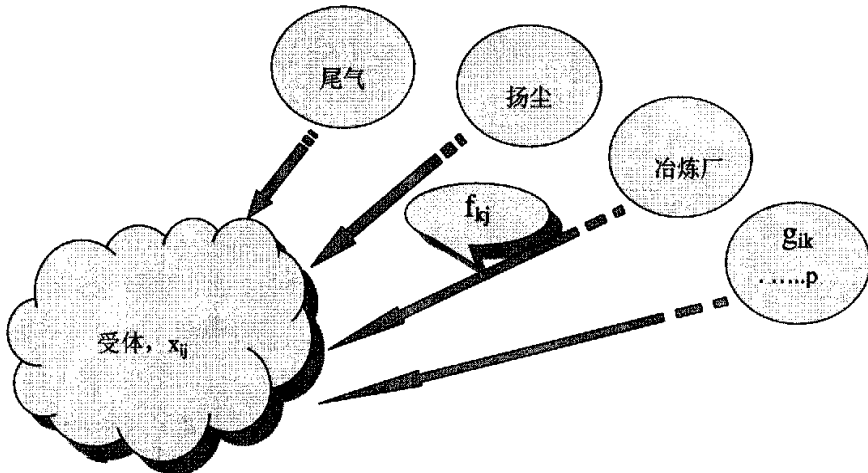


图 2-1 受体模型示意图

所谓的化学质量平衡 (CMB) 分析，首先大气颗粒物样品的元素浓度值必须测定，其次要有一定量的样品个数以满足统计学的要求。CMB 第一次由 Winchester and Nifong^[25] 和 Miller et al. (1972) 提出。起初，CMB 问题用普通最小二乘法求解 (Friedlander, 1973)，1979 年，Watson 提出有效方差加权解法。现已被美国环保局 (EPA) 编入标准程序中，2001 年最新版本为 CMB8.0。

1.4 本工作的主要内容简介

APM 主要由含碳化合物（煤飞灰以及有机物）、可溶性离子（硫酸盐、硝酸盐以及铵离子）和几乎不溶的无机物（元素氧化物等）等三部分组成。从其来源可分为天然源、人为源、混合源和其他源。由于 APM 的多种环境效应，其成分、来源、转化以及传输已经成为 APM 研究中的焦点问题。本文对北京良乡府前广场和附属中学两地气溶胶的时空特性进行了研究。以下简单介绍本研究的主要内容。

良乡地处北京市房山区，是北京市区和周边城镇污染最严重的地区，是什么原因造成了这样的结果呢？针对此，分别做了粗颗粒物和细颗粒物的多元素分析，使用中子活化分析得出了 40 余种元素的含量。分析了从 2004 年 3 月~9 月和 2005 年 3 月~9 月的样品，得到了粗细颗粒物体积浓度，区分了两地季节特性。确认了房山区的主要污染物类型和大气颗粒物污染源成分，分析了房山区空气质量（污染源）随时间的变化趋势和元素 Ag 异常的来源解析。

第2章 中子活化分析研究及其在 APM 研究中的应用

2.1 NAA 的基本原理

1936 年匈牙利化学家赫维西 (Hevesy) 及合作者用 200~300mg 的 Ra+Be 中子源, 通过 $^{164}\text{Dy} (n, \gamma) ^{165}\text{Dy}$ 反应成功地测定了 Y_2O_3 中含量约为 0.1% 的 Dy, 实现了首次活化分析 (G. Hevesy, 1936)。

广义上, 活化分析是利用核粒子 (或射线) 与元 (核) 素的原子核作用提供的种种信息对该元 (核) 素进行定性和定量分析的方法。

可以用于活化分析的各种入射粒子中, 中子特别是热中子, 以其对物质强的穿透能力和对多种元 (核) 素高的作用截面, 构成了活化分析家族的主流。

尽管如此, 第一个活化分析工作是利用同位素中子源进行的, 只是到了五十年代初研究性反应堆出现后, 中子活化分析才发展为实用的痕量多元素分析技术, 反应堆中子活化分析 (ReNAA) 以其对周期表中三分之二的元素的极高分析灵敏度, 一直占据着中子活化分析以及整个活化分析家族的主流地位。

2.1.1 ReNAA 简介

2.1.1.1 基本原理

反应堆中子活化分析是利用反应堆中子轰击待分析的样品, 通过核反应使其中多种元素 (每种元素的至少一种同位素) 生成放射性核素, 根据这些核素衰变中发射特征射线的性质和强度, 对相应元素进行定性、定量分析的方法。图 2-1 为以 Au 为例的 NAA 示意图。

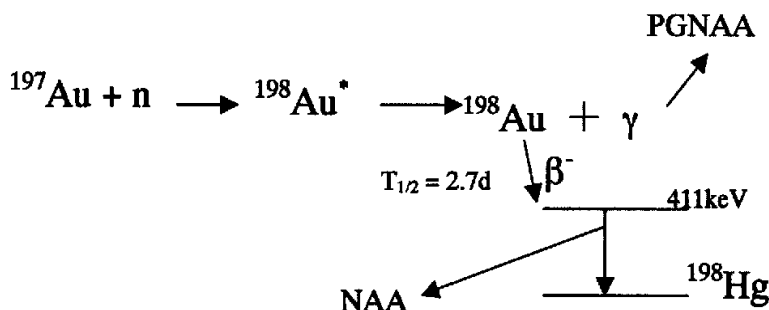
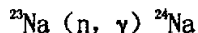


图2-1 NAA与PGNAA原理示意图

2.1.1.2 定性分析

由于现代高分辨 Ge-Li γ 射线谱仪的使用, γ 射线全能峰的能量已经成为核素鉴定的最重要(往往是唯一)依据。例如,Na 的定性鉴定是利用元素 Na 的唯一天然同位素 ^{23}Na (称之为靶核素)的如下核反应(称之分析反应)进行的:



生成核 ^{24}Na (称之 Na 的指示核素),是一个 β - γ 放射核。活化样品的 γ 能谱中,1368 (或 2754) keV 峰的存在,可以作为 ^{24}Na 的指示,而峰强度(面积)是否按照 ^{24}Na 的半衰期衰减,则可作为该峰完全由 ^{24}Na 贡献的进一步验证。

为了确认产生 1368 keV 峰的事件全部来自 ^{24}Na 衰变,需要仔细研究发射与 1368 keV 相近能量 γ 射线的所有可能的其它核素(干扰核素)的存在。若这一干扰不能忽略,则需进行校正,以便得到纯粹由指示核素 ^{24}Na 贡献的 1368 keV 峰强度,这就是所谓的 γ 能谱干扰校正。指示核素 ^{24}Na 除了由 Na 元素通过分析反应 $^{23}\text{Na} (n, \gamma) ^{24}\text{Na}$ 生成外,亦可能通过反应堆快中子引起的 $^{24}\text{Mg} (n, p)$, $^{27}\text{Al} (n, \alpha)$ 和 $^{28}\text{Si} (n, \alpha p)$ 干扰反应,分别由 Mg, Al 和 Si 产生。 ^{235}U 的某些裂变产物与一些元素的指示核素相同,亦可能对这些元素的测定构成干扰。这些干扰反应对指示核素的贡献需要进行测定和必要的扣除,以得到纯粹由分析反应产生的指示核素,这就是所谓的核反应干扰校正。

2.1.1.3 定量测定

经上述两项校正后的分析峰强度与相应元素含量之间的关系,可以用如下的活化公式表示:

$$W = \frac{M \cdot A}{N_A \cdot \theta \cdot \Phi \cdot \sigma \cdot \gamma \cdot \varepsilon \cdot S \cdot D \cdot C} \quad (2-1)$$

式中,

W——待测元素含量, g;

A——分析峰强度, s^{-1} ;

M——待测元素原子量;

θ ——靶核素的同位素丰度;

Φ ——样品接受的中子注量率, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;

σ ——分析反应的有效截面, cm^2 ;

γ —— γ 分支比;

ε ——分析峰探测效率;

S——饱和因子, $S = 1 - \exp(-0.693t_i/t)$;

D——衰变因子, $D = \exp(-0.693t_d/t)$;

C——测量因子, $C = [1 - \exp(-0.693t_c/t)] / (0.693t_c/t)$ 。

其中, t_i 、 t_d 、 t_c 分别为照射时间、衰变时间和测量时间, t 为指示核素的半衰期。

在中子活化分析中, 当上式中的基本参数已知时, 由绝对测量得到待测元素含量。而实际应用中, 由于中子谱不是单一的谱, 存在参数的不确定性, 比如中子通量 Φ 随中间位置不同而存在差异, 反应截面 σ 是能量的函数等, 因此通常使用的是“相对比较法”。即将选用的标准物质与样品在相同的条件下照射和测量, 从而对样品和标准中的待测元素分别列出式 2-1。二者相比, 并约化后得到下式:

$$W_x = W_s \left(\frac{A}{SDC} \right)_x / \left(\frac{A}{SDC} \right)_s \quad (2-2)$$

式 2-2 中, s 表示标准样品的有关参数, x 表示带分析样品的有关参数。当样品和标准的 t_i 、 t_d 、 t_c 不同时, 需以 S 、 D 、 C 因子进行归一。

显然, 样品和标准在照射条件和测量条件上的任何不一致, 将破坏式 (2-2) 成立的前提, 从而引入系统误差。相对法中, 由于消除了绝大多数与核参数和实验参数有关的误差, 一般具有较高的准确性, 迄今为止一直是最广泛的定量方法。其缺点是: 制备、照射和测量各待测元素的标准相当繁杂 (亦是一个误差来源); 不能测定事先未预期的元素 (未照射它们的标准), 特别是不适于与计算机结合的大批量样品多元素自动化分析。直接利用活化公式的绝对法, 其利弊恰与前者相反, 由于有关核参数和实验参数难于准确得到, 迄今几乎无人使用。

2.1.1.4 k_0 参量法

有鉴于此, 一些既有相对法的高准确度, 而又无需制备所有待测元素标准的参量化方法发展起来。其中, 以 Simonits^[28] 等建立的 k_0 法最为完善。 k_0 法多元素堆中子活化分析中只需 Zr 和 Au 两个标准。前者用于热中子注量率比 f 测定 (^{94}Zr — ^{96}Zr), 后者用作比较器。而 ^{94}Zr — ^{96}Zr — ^{197}Au 则可用于 α 的即时测定。对于 α 值已知的孔道, 只需一个 Zr (用于 f 测定, 不需称重) 和一个称重的高纯 Fe 丝 (用作比较器), 即可计算全部 68 种现代 ReNAA 可测定元素的标准比计数率。

k_0 法的基本思想是基于 $1/v$ 核素 (n , γ) 反应的反应率 R 可按 Hogdahl 约理想化地表示为符合 Maxwell 分布的热中子贡献和具有 $1/E$ 分布的超热中子贡献之和, 从而导出如下关系:

$$k_0 = \frac{M \cdot \theta \cdot \sigma_0 \cdot \gamma}{M \cdot \theta^* \cdot \sigma_0^* \cdot \gamma^*} = \frac{N_p / t_c / (SDCW)}{(N_p / t_c / (SDCW))^*} \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \frac{f + Q_0(\alpha)}{f + Q_0(\alpha)^*} \cdot \frac{\varepsilon_p}{\varepsilon_p^*} \quad (2-3)$$

其中,

M ——原子量;

θ ——靶核素同位素丰度;

σ_0 ——2200 m. s⁻¹ 中子 (n, γ) 截面, cm²;

γ —— γ 分支比;

N_p ——峰面积;

W ——样品重量, g;

W ——比较器重量, μg ;

F ——热中子对超热中子注量率比;

$Q_0(\alpha) = I_0(\alpha) / \sigma_0$, $I_0(\alpha)$ ——对超热中子注量率进行了非 1/E 分布校正 (假定为 1/E1+ α) 的共振积分;

ε_p ——全能峰效率;

ρ ——元素含量, $\mu\text{g/g}$ 。

其它参量定义同前。

有*表示比较器的参数; 无*的为待测元素的参数。

式 2-3 的前一部分表明 k_0 是一个与照射和测量条件无关的“组合核常数”, 其后一部分则表明, 它又是一个实测参量。 k_0 是对应于一个比较器 (一个已知量的某元素, 如 Au) 的任一待测元素的常数。De Corte (1986) 等人已经实测并编评了涉及 60 种元素的 112 个核素的 $k_{0, Au}$ (以 Au 为比较器的 k_0 值)^[27]。Au 以外的任何元素 x 亦可用作比较器。通过式 2-4 可从 $k_{0, Au}$ 转换为 $k_{0, x}$ 。

$$k_{0, x} = \frac{k_{0, Au}}{k_{0, Au(x)}} \quad (2-4)$$

利用式 2-3 或 2-4 进行 k_0 -NAA 法元素测定的大致步骤是:

1) 从文献^[28] (Decort, 1986 或任何更新版本) 查得各待测核素的 k_0 值。

2) 事先测定探测系统在给定测量几何下的效率曲线, 查得各分析峰的效率

ε_p 。

3) 事先, 或与待测样品同时, 测定照射位置的 α 值。

4) 从文献查得各分析反应的 Q_0 值和 E_r 值, 计算出 $Q_0(\alpha)$ 。

$$Q_0(\alpha) = \frac{Q_0 - 0.429}{(E_r)^p} + \frac{0.429}{(2\alpha + 1) \cdot 0.55^\alpha} \quad (2-5)$$

5) 与样品同时照射通量比监测器 (通常用 ⁹⁴Zr-⁹⁶Zr 对) 测定照射位置的 f 。

6) 实测 N_p 和 N_{p*} , 计算元素含量 ρ 。

2.1.1.5 广义 k_0 -相对比较综合法

90 年代以来, 原子能研究院活化分析实验室对 k_0 法进行了一系列的发展和完善, 建立了基于 k_0 概念的全面参量化方法。这些发展包括:

1) 中子注量率自屏蔽的事先预测和参量法校正

“样品和标准 (比较器) 接受相同的中子能谱和注量率辐照” 是 ReNAA 定量

的前提。中子注量率自屏蔽效应将使二者接受不同的中子注量率，从而破坏了这一前提。对于这一效应可以忽略或相当严重的两种极端情况，分析家常可凭经验预测。但对介于二者之间的情况，则需实验判定。迄今使用的中子注量率自屏蔽校正的实验方法，“外推至 0 样重法”，“内标法”等，实验操作均极繁杂，无法在常规分析中使用。因而，建立判定和必要时校正中子注量率自屏蔽效应的参量化方法，是 ReNAA 全面参量化的重要一环。倪邦发等人已经用实验证实，60 年代提出的兹韦弗尔 (Zweifel) 方法对低自屏 (自屏蔽因子 $F > 90\%$) 校正是可靠的。

参量化校正方法——为了实现对参量法的校正，倪邦发 (1997) 等建立了基于 Zweifel 方程 (式 2-6) 的子程序^[29-30]。

$$F = 1 - [0.923 + \ln(\frac{1}{Z})](\frac{Z}{2}) \quad (2-6)$$

其中， $Z = \frac{T}{L}$

T ——片状样品厚度，cm，

$$L^{-1} = \sum_{i=1}^n N_i \sigma_i = 0.6 D \sum_{i=1}^n \frac{C_i \sigma_i}{A_i}$$

N_i ——元素 i 的密度， cm^{-3} ；

σ_i ——元素 i 的热中子吸收截面， cm^2 ；

C_i ——元素 i 的浓度；

A_i ——元素 i 的原子质量，g；

D ——样品的表观密度， $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

将待测样品中各组成元素 (重点是中子吸收截面大或含量高的元素) 的有关参数输入 NFSS。输出 F 值大于 0.99 时，自屏蔽可以忽略； $0.99 > F > 0.9$ 时， F 可用于自屏蔽效应校正； $F < 0.9$ 时则应考虑周密的 F 实测方案，或放弃 ReNAA，交由其它方法分析。

2) 非 $1/v$ 分析反应的 k_0 化^[31]

k_0 法的基础是对 $1/v (n, \gamma)$ 反应建立的 Hogdahl 约定，即： $\sigma_{\text{th}} = \sigma_0$ 。故该法原则上只适用于 $1/v$ 分析反应。非 $1/v$ 反应 ^{151}Eu , ^{176}Lu , $^{191}\text{Ir} (n, \gamma)$ 分别是 Eu、Lu 和 Ir 的最常用 (灵敏度最高) 的分析反应。这三种元素中，两个为稀土，一个为铂族元素，均为地球、宇宙和材料科学中的重要元素，有必要实现参量化。

对于非 $1/v$ 反应，Hogdahl 约定应以普适的 Westcott 约定代替，其中 $\sigma_{\text{th}} = g(T_n) \sigma_0$ 。g 是中子温度 T_n 的函数。上述三个反应的理论 $g(T_n)$ 列于表 2-1。

表 2-1 三个非 $1/\nu$ 反应的理论 $g(T_n)$

$T_n, ^\circ\text{C}$	40	60	80	100
$^{151}\text{Eu}(n, \gamma)^{152}\text{Eu}$	0.883	0.865	0.849	0.834
$^{176}\text{Lu}(n, \gamma)^{177}\text{Lu}$	1.83	1.97	2.10	2.24
$^{191}\text{Ir}(n, \gamma)^{192}\text{Ir}$	1.035	1.037	1.040	1.042

由表 2-1 可见, 在特定的照射条件下, 可保持 T_n 在狭窄范围内变化 ($\Delta T_n \sim 5^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$), 从而可以测定此条件下的“工作 k_0 ”。

为了使得计算更加准确, 进一步在 ^{235}U 裂变干扰^[32]、堆快中子裂变干扰^[31]、级联符合效应^[33]进行了参量法校正, 并且进行了全能峰效率的参量法几何归一^[33]。

2.1.2 NAA 的特长及局限性

2.1.2.1 堆中子活化分析可以分析哪些样品?

原则上, 堆中子活化分析可以分析任何样品, 固体、液体或气体。唯一的限制是, 样品的辐照不能违犯反应堆的安全条例。这就是说, 照射过程中产生高压气体以至逸出照射容器或造成容器变形的不稳定物质是不能直接照射的。不过, 近年来已经发展了多种照前样品处理技术, 可以将这些物质转变为适于反应堆照射的形式。比如, 灰化 (高温灰化炉或低温等离子体灰化装置) 和冷冻干燥等方法可以将有机和含水样品无机化和固体化, 从而适于反应堆照射。所以, ReNAA 对样品的物理和化学形态几乎没有限制。

ReNAA 对样品量亦有极宽的适用范围, 从几个 μg (如 $4\mu\text{g}$ 地质微粒中 32 种元素的测定^[34]) 至 50kg。

2.1.2.2 堆中子活化分析可以测定哪些元素?

目前已知的 114 种元素中, 31 种是人工合成的, 它们都是放射性元素, 无需活化即可分析。另外 83 种元素 ($Z=1\sim 83$, 除去 ^{43}Tc 和 ^{61}Pm , 加上 ^{90}Th 和 ^{93}U) 是天然存在的, 其中 77 种元素原则上可以用 ReNAA 测定 (H 、 He 、 Be 、 C 、 N 和 Ne 不能用通常的 ReNAA 测定)。若测量手段只限于现代 γ 能谱学, 则可测定元素减为 73 种 (Li 、 B 、 P 、和 Bi 只生成纯 β 放射核)。实际上, 通常用 ReNAA 测定的元素为 40 至 60 种。ReNAA 适用的元素范围示于图 2-2。

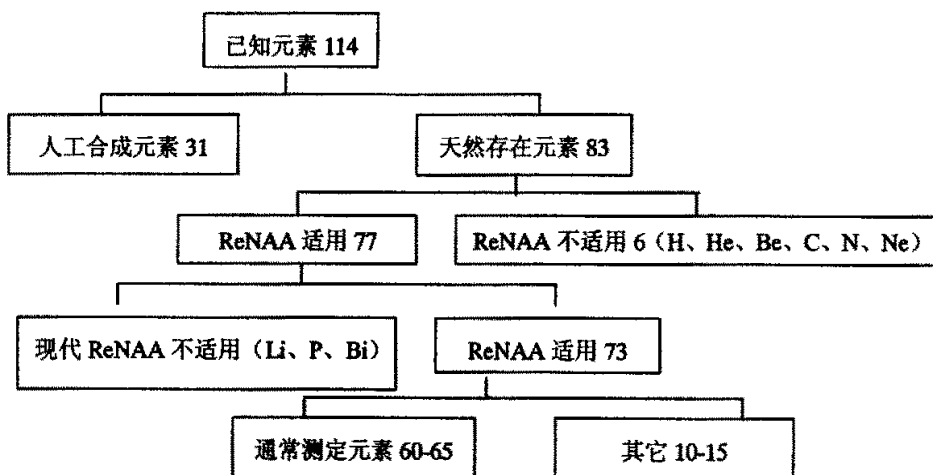


图 2-2 ReNAA 适用的元素范围

2.1.2.3 这些元素的探测极限是多少？

这是很难简单地回答的。因为各元素的探测极限不仅取决于反应堆的照射条件 (ϕ 、 t_i 、 t_d)，测量条件 (ϵ 、 t_c 、本底水平)，待测元素的固有核性质 (σ 、 t 、 E 、 γ)，而且与样品中共存元素活化后产生的射线干扰程度密切相关。一般的说，对于有利的基体（如高纯硅），在目前可以得到的最有利的照射和测量条件下，约 60 种元素的仪器分析 (INAA) 探测极限为 10^{-9}g (对 Fe、Ni、Zr 等) 至 10^{-13}g (对 Au、Sc、Ir 等)。表 2-2 给出了高纯硅分析的一个典型的探测极限表。

ReNAA 与其它痕量分析技术优缺点的比较已在许多文章中评述。一般说来，ReNAA 有较低的探测极限、较高的选择性、较高的精密度和准确度，普遍适用于各类物质和较宽的样品量范围，以及非破坏多元素同时分析能力。相对低的待测元素污染和丢失问题是活化分析所独具的可贵优点。

另一方面，ReNAA 需要的设备和技术 (反应堆，放射性操作的设施，核科学知识和技术等) 决定了它难以广泛普及。此外，核粒子轰击改变了样品中元素固有的化学结合形式，所以，单纯的 ReNAA (以及任何活化分析) 不能进行元素化学种态分析。放射性衰变的本质决定了通常活化样品要经过一段时间的“冷却” (衰变) 方可测量，ReNAA 不是“即答性”的分析方法。

综上，NAA 具备如下的一般性特长：

- 1) 高灵敏度 ($10^{-9}\sim 10^{-15}\text{g}$)
- 2) 非破坏、相对基体无关性
- 3) 多元素 (原则上 ≤ 70 个元素，实际 40~50 个元素)
- 4) 高准确度
- 5) 宽的样品种类与取样量范围

6) 待测元素的相对低污染, 低丢失概率

7) 自动化

其中, ReNAA 的高灵敏度(粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的 APM 样品量常少于 $100\mu\text{g}$)、多元素(典型的测定 40~50 种元素)和非破坏(APM 样品中常含有极难溶解的颗粒)特点, 很好地满足了分粒径 APM 多元素分析的要求

表 2-2 高纯硅的典型探测极限 L_D , 10^{-12}g

元素	LD	元素	L_D	元素	LD	元素	LD
Na	5000	Se	20	Te	40	Tm	30
K	15000	Br	24	I	8×10^4	Yb	2
Ca	1×10^5	Rb	100	Cs	5	Lu	0.4
Sc	0.3	Sr	1500	Ba	600	Hf	3
Ti	3000	Y	2×10^6	La	1.5	Ta	5
Cr	20	Zr	1500	Ce	9	W	15
Mn	1.5×10^5	Nb	1.5×10^5	Pr	60	Re	3
Fe	3000	Mo	60	Nd	100	Os	7
Co	5	Ru	15	Sm	0.3	Ir	0.04
Ni	1500	Pd	600	Eu	0.7	Pt	40
Cu	250	Ag	30	Gd	60	Au	0.5
Zn	150	Cd	150	Tb	1	Hg	6
Ga	15	In	40	Dy	3×10^6	Tl	3×10^4
Ge	1×10^4	Sn	2000	Ho	30	Th	2
As	24	Sb	7	Er	400	V	10

2.1.3 APM 的 NAA 研究举例

在远离工业排放源的偏远地区-典型的如南北极-收集的气溶胶样品可以很好地研究全球温室效应、人类活动与自然排放的大气颗粒物对全球大气的影响等地球化学演变过程。因为这些气溶胶水平相当低, 所以中子活化分析便成为必不可少的分析手段。

1) Loureior A^[36] 用中子活化分析测定了收集于南极的大气颗粒物微孔膜样品中的 15 个元素, 结合主成份因子分析得出三个因子。第一组代表海洋来源, 包括 Na、Cl 和 Br。第二组是 Al、Sc、V、Fe 等地壳元素, 毫无疑问代表地壳来源。第三组则是排放源不明的元素 Zn、Sb 和 Au。另有 5 个元素未被模型归类

入有效因子, 它们是 Mn、Ca、K、Th 和 La。

2) Pereira^[36]用 NAA 测定了采自南极半岛地区舍得兰群岛乔治岛的气溶胶样品, 分析了 Na、Cl、Al、Mn、V、Ca、K、Fe、Zn、Br、La、Sb、Au、Sc 等元素含量。发现气溶胶样品中的海盐无机成份 Na 和 Cl 的比率与海水相同, 而同源的 K、Ca、Br 的比率与海水中不同, 说明它们还有其它来源。痕量元素 Zn 和 Sb 则随季节变化在冬季达到极小值。

3) Landsberger^[37]结合超热中子活化分析, 报告了加拿大南极站采自 1987 至 1992 年间气溶胶样品中的 As、Sb、In、Mn、V 元素浓度随季节而变化, 富集因子分析表明 As 和 Sb 元素浓度在冬季偏高。对 Sb、In、Mn 的潜在源贡献 (PSCF) 分析表明这些气溶胶很可能来自欧洲和亚洲地区。对远距离排放源有重要示踪意义的元素是 Sb、As、In、Mn、Se、V 和 Zn, 其中 In 和 As 是非常好的有色金属冶炼厂示踪剂, Landsberger 探讨了对沉积在 Whatman 41 采样器上的上述元素的改进测量方法。

4) Hacısalihoglu^[38]收集了黑海地区气溶胶样品用以研究欧洲地区人为排放源的污染水平及成份。同时研究了气溶胶的自然成份, 特别是撒哈拉地区沙尘暴对欧洲的影响。用 NAA 共测定了 Na、Mg、Al、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、As、Sb、Se、Br、Rb、I、Cs、Ba、La、Hf、W、Au、Ce、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb 和 Th 35 个元素。Pb 由 AAS 测定, SO_4^{2-} 和 NO_3^- 由 IC 测定。利用富集因子分析和主成份分析揭示了 5 个排放源: 地壳, 海洋和 3 个人为排放源。其中一个确认来自于当地的一个钢铁厂。

5) John et al^[39]用受体模型分析了位于伦敦中心的全国监测网络 PM₁₀ 浓度以确定针对 PM₁₀ 英国空气质量控制标准。

6) S. Landsberge 等^[40]使用 NAA-康普顿抑制法监测了北冰洋大气颗粒物中的卤素含量。

7) 朱坦^[41]对秦皇岛海港地区和山海关地区的颗粒物总含量来源进行了定性识别和定量解析。

8) 戴树枝^[42]对天津市大气颗粒物的粗颗粒物成分进行了主要成分谱研究。

9) 曹雷等^[1]使用 NAA 对北京市车公庄 APM 的粗颗粒物和细颗粒物元素成分进行了测定, 使用多种数学统计方法对 APM 来源进行了分类。

10) 刘立坤等^[3]使用 NAA 对北京市车公庄和良乡两地的 APM 中粗颗粒物和细颗粒物元素成分进行了测定, 分析了 APM 来源, 比较了北京城乡污染情况。

从以上的研究和研究结论可以看出, NAA 是理想的适宜于大气颗粒物多元素分析的技术, 结合多元统计分析可得出最符合自然规律的数据解析, 很好地研究人类活动与生态大气环境的交互影响。

2.2 采样和 INAA

2.2.1 取样装置和原理

取样装置是基于惯性冲击原理的 Gent SFU 级联采样器。其原理图如图 2-3 所示，采样装置实物图如图 2-4 所示，采样器冲击头结构图如图 2-5 所示。

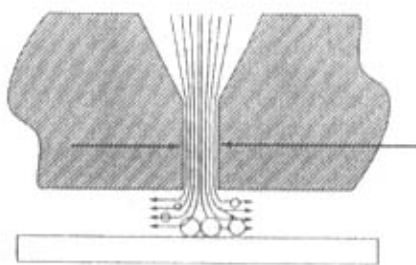


图 2-3 级联采样撞击原理图

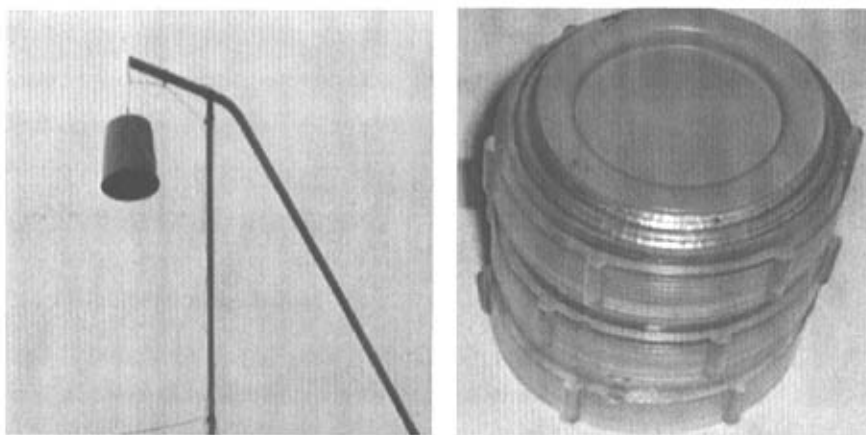


图 2-4 采样装置外观图和采样器

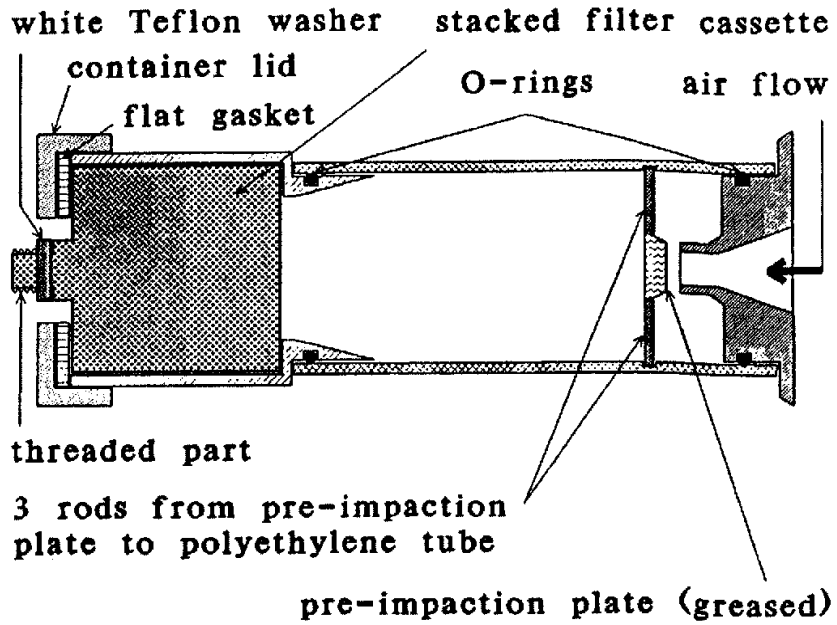


图 2-5 Gent 采样器冲击头结构示意图

惯性小于一定限值的粒子将随气流方向而避开冲击板，惯性较大的粒子则撞向冲击板而停止运动或不再随正常气流方向运动。粒子所具有的惯性由泵的抽气速率和进气孔的孔径大小所决定。传统的基于此原理的 Anderson 采样器将粒径范围为 $0.1 \sim 10$ 微米的粒子分为最多至 13 级，但切割精度并不高。我们所使用的 Gent 二级采样器^[43]是比利时 Gent 大学研制开发的 PM_{2.5}/PM₁₀ 采样器，气流自图 2-3 所示冲击头上方进入，被一覆盖油脂的预冲击板阻挡，在 16L/min 的流量下，粒子粒径大于 10 微米的被阻挡，在两级采样膜上可分别收集到 PM₁₀—PM_{2.5} 和 PM_{2.5} 的颗粒物。本工作中，使用 18L/min 的采样起始流量和 14L/min 的采样终止流量，以得到接近理想的粒径切割 ($10\mu\text{m}$ 和 $2.5\mu\text{m}$)。在 stacked filter cassette 中的聚碳酸酯核孔膜孔径分别为 $0.4\mu\text{m}$ 和 $8\mu\text{m}$ ，分别实现对空气动力学等效直径为 $2.5\mu\text{m}$ 和 $2.5 \sim 10\mu\text{m}$ 的大气颗粒物的收集。滤膜上涂一层 Aperson，涂层正对粒子流方向以防粒子反弹。

2.2.2 取样描述

取样前和取样后用一个感量为 $1\mu\text{g}$ 的微量电子天平 (MT5) 对核孔膜进行称重以获得取样量。滤膜称重前需在温度 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 和相对湿度 $50 \pm 5\%$ 的天平室进行一天的温度、湿度平衡。

当采集每个样品时，必须同时记录基本气象学数据，包括：平均温度、相

对湿度、气压、风向和风速, 以及是否在取样时有沉降现象。取样、运输、测量、数据解释等过程可以由多人完成, 但交接要有严格的管理, 完整的备份资料, 如果没有全面的质控/质保系统, 上述过程建议由一人完成。

采样有关参数的例子示于表 2-3。每周采样两次。采样开始的空气流速为每分钟 18L/min。当流速降至 14L/min 时停机。0.4 和 8 微米孔径核孔滤膜上的典型颗粒物质量分别约 0.1mg 和 0.9mg。

表 2-3 取样参数举例

样品编号	日期	时间	天气、	风向 风力	温度 (℃)	相对 湿度	降水 概率	起始 流速 L/min	样品质量 (mg)
AL1	04. 02. 09	09:17	晴间 多云	北转 南 2-3	8	25%	10%	18	1. 020
AS1		18:30						14	0. 439
AL2	04. 02. 12	08: 36	晴转 阴	南风 1-2	6	50%	40%	18	1. 048
AS2		19: 00						14. 5	1. 439

2.2.3 样品制备、辐照和测量

2.2.3.1 样品制备

采样前、后分别称重核孔滤膜, 二者之差为颗粒物重量。所有称重均在恒温、恒湿 ($50\pm5\%$) 天平室进行。滤膜样品封入清洁的聚乙烯袋中(对短照射), 或包入清洁处理过的高纯铝箔中(对长照射)。

分析质量控制使用基体和待测元素组成尽量匹配的我国一级标准物质 GBW07312 (水系沉积物) 和美国 NIST SRM 1632a (煤飞灰)。各样品量约 100mg。

2.2.3.2 标准制备

本工作使用本实验室发展的相对- k_0 法综合的活化分析技术。两种独立的标准化方法同时使用, 具有自检功能, 为数据可靠性提供了附加保证。

1) 相对法标准制备

以待测元素的高纯金属、氧化物或硝酸盐等化合物配制已知浓度的溶液(称之贮备液), 稀释至合适浓度(称之工作液), 定量转移到高纯的无灰滤纸上, 低温烘干, 以高纯铝箔包好, 即是标准。将这些标准与待分析样品在相同条件下照射和测量, 进行各元素测定。

2) k_0 法标准制备

本工作使用了 $20\mu\text{m}$ 厚的高纯 Zr 箔(约 2mg) 和 Fe 丝(99.99%, 1~10mg)。

前者用于热中子注量率比 f 测定 (^{94}Zr - ^{96}Zr)，后者用作比较器。通过 k_0 法计算，可以得到全部 68 种现代 NAA 可测定元素的标准比计数率。

2.2.3.3 反应堆照射

为了得到更加全面的元素信息，对样品进行了短照射和长照射。

称重的载颗粒物膜样品装入跑兔进行短时间反应堆照射。测量后经足够长时间的衰变，样品先装入清洁的塑料袋中，再以丙酮擦洗过的铝铂包装、标记和各种标准一起装入铝罐中进行长时间照射。

所有照射均在中国原子能科学研究院的重水反应堆上进行。对于短照射，自制的“跑兔”装置用于样品传送。2.48 微克或 16.9 微克的 Mn (通量比 f 已事先测定为 200) 作为比较器与样品同时照射。对于长照射，将样品、标准、比较器、通量监测器包在一起，密封于照射铝罐中，在重水反射层低温孔道照射 16 小时，热中子注量率为 $3.3 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

2.2.3.4 测量

全部照射和测量的典型安排归纳于表 2-4。其中，Ti、Td 和 Tc 分别为照射、衰变、和测量时间。

表 2-4 样品照射—测量纲图

中子注量率 n/s/cm^2	Ti	Td	Tc Sec	测定元素
1×10^{13}	200s	300s	300	Mg, Al, Ti, V, Cu, S
		1 hr	500	Mn, In, Dy, I, Cl
		10hr	1000	Na, K
3×10^{13}	16hr	5 day	3000	As, Au, Br, Ca, Mo, La, Sm, W, Yb, U, Ga, Cd
		20 day	4000	Ag, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Fe, Hg, Hf, Nd, Rb, Sb, Sc, Se, Sr, Ta, Tb, Zn, Ni, Zr, Lu, Th

活化样品以 Canberra 高纯锗 (HPGe) γ 射线谱仪测量。谱仪由 PCA-II 多道板, HPGe 探测器和微机组成。谱仪分辨率为 1.9keV, 相对效率为 35%。调整测量位置, 使测量系统死时间小于 5%。计算机化全自动测量系统示意图 2-6。

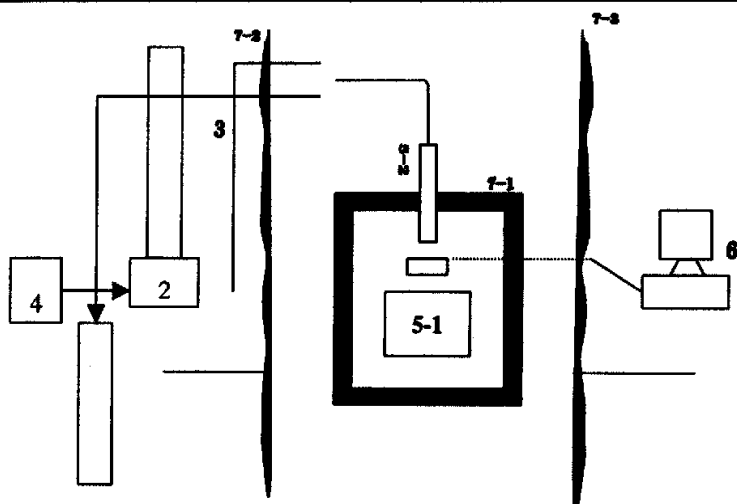
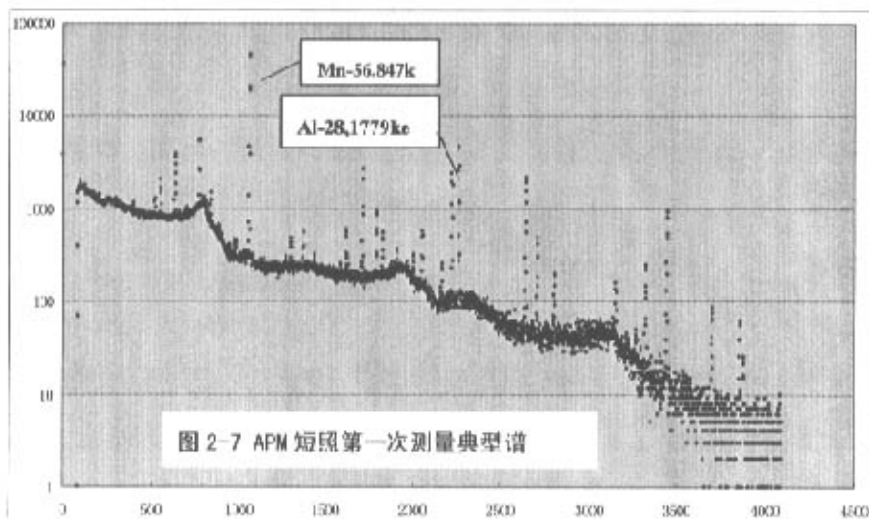


图 2-6 自动化活化分析系统框图

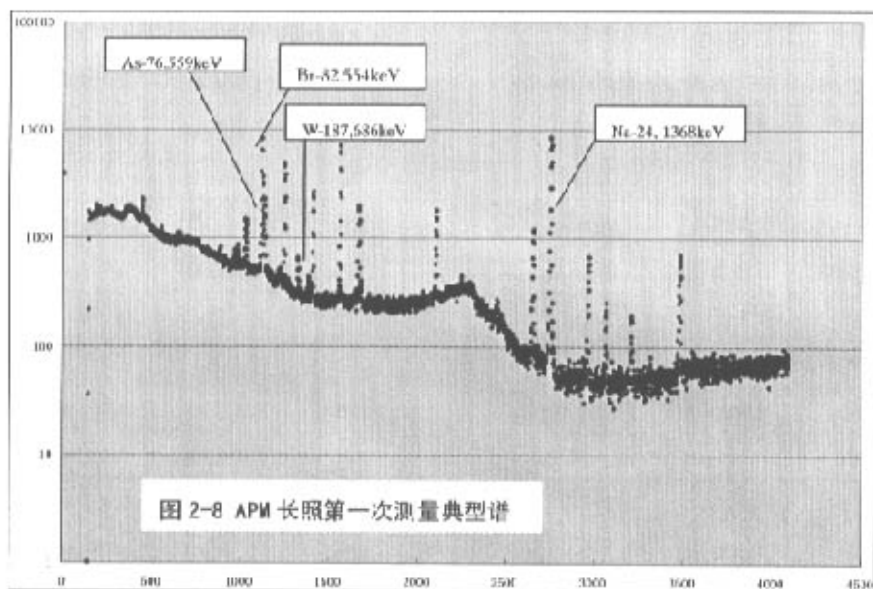
1. 待测样品阵列; 2. 转换器; 3. 管道系统; 4. 压缩空气罐;
5-1. HPGc探测器; 5-2. 样品测量终端; 6. 微机控制系统
7-1. 铅室; 7-2. 加重水泥墙; 7-3. 普通墙壁

每次测量的衰变时间、计数时间和源-探测器距离应结合实验和经验仔细加以考虑，以达到最佳分析质量。短照第一次测量死时间应小于 5%，其他情况下应小于 10%。如果测量位置不同则应进行效率归一。以下分别是对一次短照、一次测量和一次长照、两次测量的最佳衰变时间和源-探测器距离的经验化选择原则：

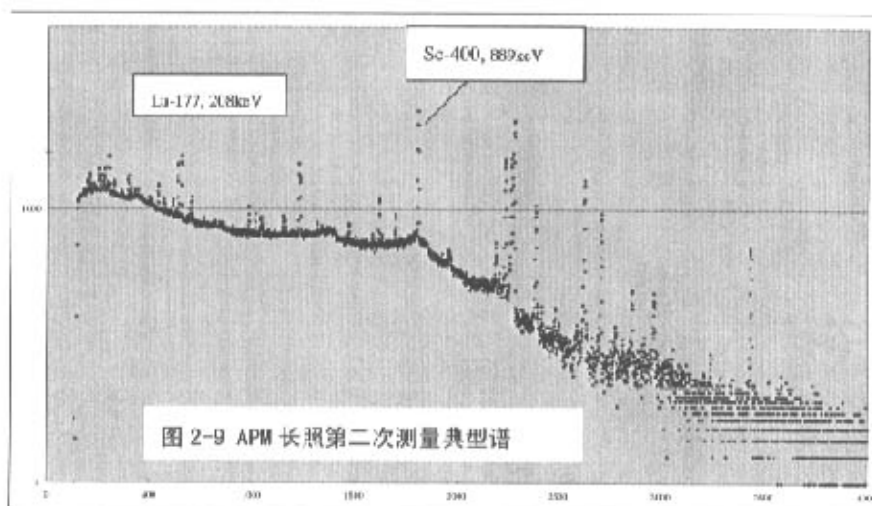
- 1) 短照第一次测量时间应在 ^{28}Al 的 1779keV 与 ^{56}Mn 的 847keV 峰值计数比约为 0.7 时，如图 2-7 所示。



- 2) 长照第一次(长1)测量时间应在 ^{24}Na 的 1368keV 与 ^{82}Br 的 554keV 峰值计数比约为 0.5, 以保证对某些半衰期介于 15 小时与 35.5 小时之间的核素如: ^{76}As (559keV, 26.3hr), ^{187}W (686keV, 24.9hr) 等的准确测定, 如图 2-8 所示。



- 3) 长照第二次(长2)测量可在衰变 10 至 20 天后进行, 具体时间由长 1 的测量结果决定。如果半衰期为几天至十几天的“中寿命”核素(如 ^{177}Lu , ^{147}Nd , ^{86}Rb 等)在长 1 测量中已得到理想的结果, 长 2 测量可选择较长的冷却时间。反之亦然。如图 2-9 所示。



各元素在粗/细颗粒物上的平均探测限如表 2-5 所示，单位为 10^{-9} 克。

表 2-5 各元素在粗/细颗粒物上的平均探测限， 10^{-9} 克

元素	粗颗粒物探测限	细颗粒物探测限	元素	粗颗粒物探测限	细颗粒物探测限
Dy	2.31E-03	6.45E-04	Nd	1.26E-02	7.09E-03
Ti	1.79E+00	2.01E-01	Ce	5.60E-03	3.48E-03
Sr		3.02E-01	Se	8.90E-03	5.55E-03
I	2.82E-02	7.96E-03	Hg	3.46E-03	2.06E-03
Br	8.04E-02	2.08E-02	Th	8.58E-04	5.07E-04
Mg	1.73E+00	3.64E-01	Cr	1.10E-02	6.92E-03
Mn	4.82E-03	1.38E-03	Sn	6.78E-01	3.94E-01
Mg	6.95E+00	1.46E+00	Hf	8.38E-04	4.39E-04
Cu	9.72E-01	8.06E-02	Zr	5.18E-01	3.32E-01
In	6.61E-04	1.75E-04	Cs	1.46E-03	8.15E-04
V	8.12E-02	1.79E-03	Ni	2.13E+02	1.20E+02
K	2.16E+01	5.58E+00	Tb	6.65E-04	3.80E-04
Cl	6.14E-01	1.59E-01	Ag	7.36E-03	4.31E-03
Al	2.89E+02	5.65E-02	Sc	1.08E-04	5.94E-05
Ca	2.74E+00	5.69E-01	Rb	3.11E-02	1.82E-02
S	4.98E+02	4.16E+01	Fe	7.07E-01	4.22E-01
Sm	1.67E-04	9.76E-05	Zn	3.61E-02	2.14E-02
Mo	2.30E-02	1.53E-02	Sc		3.71E-05
Lu	2.52E-04	2.30E-04	Ta	6.88E-04	4.68E-04
U	3.80E-03	2.38E-03	Co	9.96E-04	6.14E-04
Cd	4.87E-02	6.97E-02	Eu	3.71E-04	2.36E-04
Yb	1.33E-03	1.12E-03	Sb		1.02E-03
Au	3.41E-05	2.41E-05	As	3.65E-03	1.81E-03
Ba	6.66E-01	6.32E-01	Sb	8.69E-04	5.74E-04
Nd	1.47E-01	1.26E-01	Ga	5.39E-02	5.70E-02
Br		2.33E-03	Ca	4.17E+01	2.98E+01
W	5.56E-03	3.32E-03	Na	6.22E-02	1.57E-02
La	5.90E-04	3.29E-04	K	6.14E+00	1.68E+00

2.2.3.5 数据处理

商品软件 SPAN 用于峰分析。倪邦发的 k_0 -相对法兼容软件 ADVNAA^[44]用于元素含量测定。ADVNA 可以自动校正核反应干扰和 Gamma 能谱干扰,并利用“有效作用深度原理”^[39],对不同测量位置的效率进行自动归一。该软件具有自检功能,可以探测并从而消除主要的系统不确定度来源,大大改善了分析的准确度。

2.2.4 质量保证和质量控制

本工作的 QA/QC 由以下几个方面来保证:

- 1) 利用多重核性质所提供的自检功能,是 NAA 的固有特长,如:同一元素的测量可用不同生成核(如: ^{122}Sb , ^{124}Sb)、不同分析线(如: ^{134}Cs 的 604keV, 795keV)、不同照射-测量组合(如:短照,长照均可测 Na)来进行自检,见表 2-6。
- 2) 利用广义 k_0 -相对法 NAA 提供的附加自检功能实现两种互相独立的标准化方法互校,见表 2-6。
- 3) 同时分析用作质量控制样品的有证标准物质(CRMs) NIST SRM 1633a(煤飞灰)和 GBW 07312(水系沉积物)。测定结果与标准(参考)在不确定度范围内一致,证实结果的可靠性。表 2-6 表明本工作对 NIST SRM 1633a(煤飞灰)的 k_0 法,相对法测量结果与认证值/参考值在不确定度范围内广泛一致。

表 2-6 NIST SRM 1633a NAA 分析结果

元素	能量 keV	k ₀ 法	误差 (%)	相对法	误差 (%)	标准值/参考值
Sm	103	15.8	1.1	15.5	1.0	16.6±0.13
Mo	140	35.3	7.2	33.0	6	31.3
Ce	145	163	1.8	160	1.5	168.8±1.2
Lu	208	1.2	2.6	1.25	2.4	1.15±0.02
U	277.5	9.86	4.5	9.95	3.9	10.3
Th	312	22.6	1.6	24	1.2	24±0.3
Cr	320	187	2.1	193	1.8	193±5
Yb	396	7.81	2.1	7.82	2.0	7.68±0.09
W	479	4.02	25	3.96	25	4.6
Hf	482	7.02	3.8	7.56	2.8	7.29±0.22
Ba	496	1.34m	3.8	1.29m	3.1	1320±40
Nd	531	76.7	11	81.4	10	81.4
Br	554	1.46	27	1.54	25	2.31
As	559	139	3.3	145	2.6	143±3
Sb	¹²² Sb,564	6.22	2.7	6.12	2.3	6.15±0.15
	¹²⁴ Sb,1691	6.24	3.0	6.16	2.5	
Cs	604	9.78	5.3	10	4.0	10.4±0.2
	795	9.82	5.5	10.1	4.1	
Sc	889	39.1	1.5	39.1	1	38.6±1.1
Rb	1076	129	5.5	129	4.5	134±4
Fe	1099	98.5m	1.6	97.3m	1.1	95.1m±0.18
Zn	1115	234	3.4	240	2.7	220
Tb	1177	2.47	10	2.91	8	2.69±0.07
Ta	1221	1.95	11	1.97	7	1.93±0.07
Co	1332.5	46.4	1.6	43.1	1.2	44.1±1.0
Na	1368.5	1.71m	2.2	1.74m	1.4	1.65m±0.04
Eu	1408	3.5	4.3	3.39	3.4	3.50±0.04
La	1596.2	76.4	2.1	78.7	1.3	76.7
注: m 表示 mg/g, 其它数据单位为 μg/g						

第3章 北京良乡大气污染的特征

北京所处地理位置及特有的“簸箕”状地理外貌,近年来备受沙尘暴肆虐,环境质量急剧变差,作为中国政治、经济和文化的中心,已引起越来越多科学家和研究学者的关注,同时作了大量研究工作。作为人类赖以生存的大气质量问题,也引起来人们的普遍共识,因此,了解北京大气颗粒物污染的特征,解析污染源,控制大气颗粒物污染,改善大气质量是当务之急。良乡地处北京市房山区,是远郊地区的代表,也是北京市区和周边城镇污染最严重的地区,所以本课题选择良乡作为研究对象,开展大气颗粒物质量监测研究。

为改善城市空气质量,控制城市颗粒物污染,前人做了大量工作。从测定颗粒物的化学特性,到研究其主要成分的季节变化规律,到最终确定大气污染物的特定污染源。具体实例如:Wang 等^[46]报道了北京冬季气溶胶的元素组成及其粒径分布,Xie 等^[46]报道了北京细颗粒物中的元素浓度。田伟之等^[47]、庄国顺等^[48]、Guo 等^[49]先后报道过北京沙尘暴气溶胶中的元素浓度。上述研究大都基于相对较短的采样时间段,难以获得元素含量分布的季节变化规律。Cao、liu 等^{[1][3]}首次报道了北京气溶胶较长时间跨度的元素数据,并结合数学统计分析初步给出了污染源解析。本文在此基础上,研究了近两年北京良乡气溶胶中粗颗粒物和细颗粒物的较为详尽的元素数据,并分析了相关组分及有关元素浓度的季节变化规律。

3.1 北京良乡 APM 的化学组成特征

3.1.1 春季 APM 的组成特征

3月,4月和5月是北京的春季,收集了2005年北京春季的气溶胶样品118件并用NAA测定了样品中约40种元素的成分,并以Sc作为参比元素,利用Mason的元素地壳平均数据,计算了各元素的富集因子,春季气溶胶样品粗细颗粒物富集因子对比如图3-1。

根据各元素的富集因子,可把所测元素分为3组:地壳元素、准污染元素和污染元素。Al、Fe、Ti等元素的富集因子接近于1,验证了Sc作为参考元素的可靠性。Na、Yb、Lu、Al、Ti、V、Sm、Fe、Hf、Dy、La、Mg、Ce、K、Th、Co是地壳元素的代表,其富集因子都在1-10。这些元素可能来自风起扬尘、土壤(天

然源),也可能来自煤飞灰、马路和建筑扬尘(人为源)。这组元素的富集因子在粗颗粒物中也处于1-10的范围。K、Co、Mn和Th等在细颗粒物中的富集因子比在粗颗粒物中的富集因子略高,说明这些元素亦有某种程度的人为污染源。

准污染元素包括Cu、Cs和W,其富集因子介于10-30。这些元素既有地壳源又有污染源。其富集因子在细颗粒物中比在粗颗粒物中大,说明这些元素所在的污染物更多地存在于细颗粒物中。

污染元素包括In、Cl、Au、Zn、Ag、As、Hg、Sb、S、I、Br、Se,其富集因子高达上百甚至几千,说明这些元素主要来自于人为的污染源。其富集因子在细颗粒物中比在粗颗粒物中大,同样说明这些元素所在的污染物更多地存在于细颗粒物中,再次证明细颗粒物更具危害性。

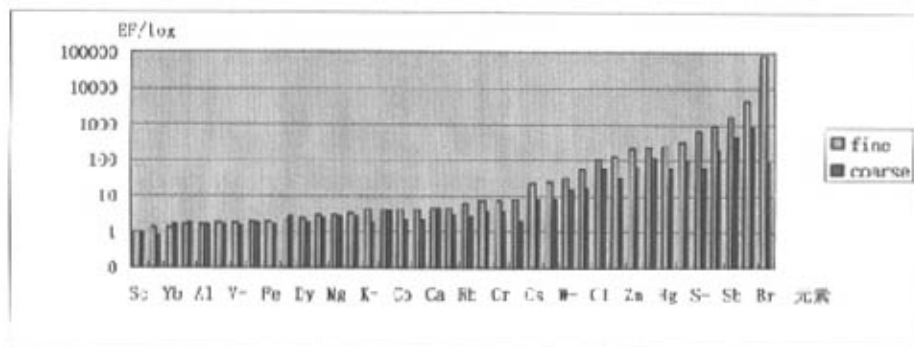


图3-1 2005年春季粗细颗粒物富集因子比较

2005年春季采样,由于采样期间人员的换动,致使采样记录欠详细,所以未能明确分析沙尘暴天气与非沙尘暴天气的样品。但可以从前人对沙尘暴的分析来了解一下沙尘暴对大气质量的危害。例如,刘立坤分析的大气样品^[3],图3-2示出了沙尘和非沙尘时期元素分富集情况,可以看出当沙尘到来时,地壳源元素的富集因子没有明显变化,依然保持在1左右。准污染元素富集因子则明显下降到10以下,说明这些元素在沙尘期间主要来自地壳源。污染元素富集因子也有明显下降,根据其富集因子值判别,这些元素仍旧主要来自于污染源。说明大量地壳元素的到来,在很大程度上起到了稀释污染元素的作用。

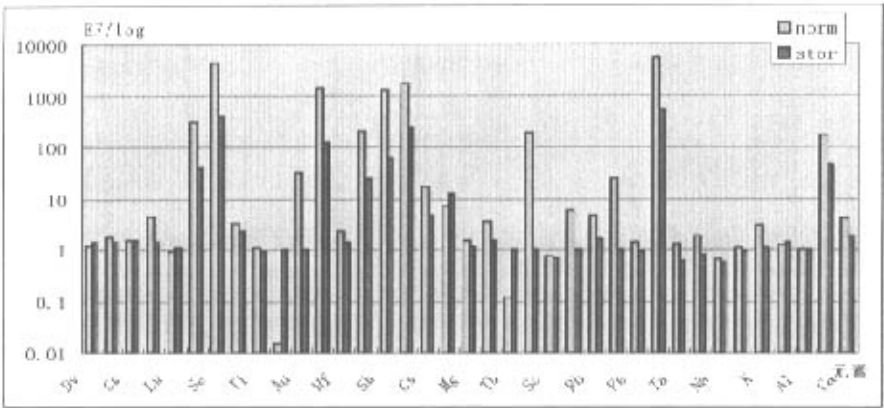


图 3-2 沙尘暴和非沙尘暴的PM2.5 富集因子对比

3.1.2 夏季 APM 的组成特征

6月、7月和8月是北京的夏季，收集了2005年北京夏季的气溶胶样品。粗颗粒物富集因子对比如图3-3。

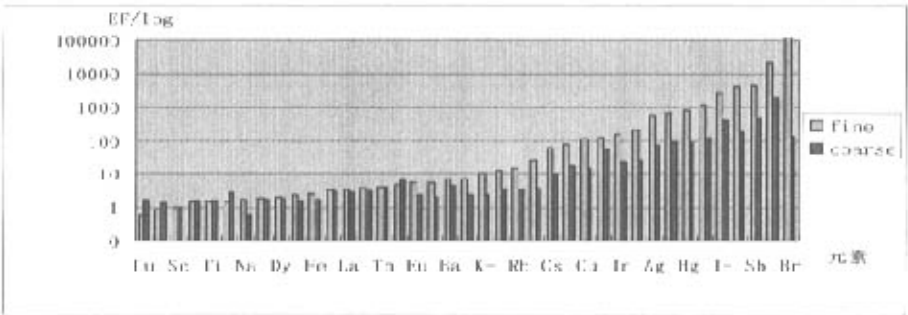


图3-3 2005年夏季粗细颗粒物富集因子比较

夏季雨水增多，造成Yb、Lu、Sc、Al、Ti、Th等元素在粗颗粒物和细颗粒物中浓度都有所下降，但是由于空气流动差，尤其相对春季的大风天气减少，造成污染元素不利被驱散。夏季的主要富集元素有：Cu、Cl、In、Au、Ag、Zn、Hg、As、I、S、Sb、Se、Br。Sb、Se、Br的富集因子达到了4579.14、21714.77、143093.55。元素S富集因子也从春季的623.57升高到夏季的4261.52，污染元素的富集差值比春季更大。

3.1.3 秋季 APM 的组成特征

北京的秋季是9、10和11月，收集了2005年秋季气溶胶样品，其粗细颗粒物富集因子比较见图3-4。

秋季的主要富集元素有：Au、Hg、Cl、Zn、Ag、As、I、Sb、Se、Br。其中Sb、Se、Br的富集因子分别是2017.12、7414.72、61499.61。

主要富集元素和夏季相近，但是富集程度有所差异。这是因为秋季也是北京多风的季节，这样造成了人为污染元素的富集程度大大降低。

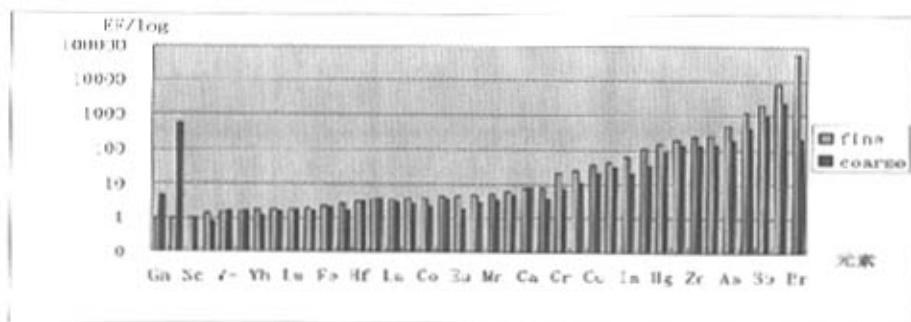


图3-4 2005年秋季粗细颗粒物富集因子比较

3.1.4 北京良乡三个季节的 APM 的化学组成特征比较

图 3-1、3-3 和 3-4 代表北京良乡三个季节气溶胶中元素的富集因子，结合表 3-1 可见地壳源代表元素粗细颗粒物的富集因子在各季节基本保持不变，污染元素富集因子在不同季节有较大变动。根据污染元素的富集因子，得出春季主要污染来自扬尘，夏季主要是二次污染物的贡献，秋季主要是混合污染。秋季 PM_{2.5} 中污染元素的富集因子主要介于春夏之间。各季污染元素在 PM_{2.5} 上有更大的富集程度，粗细富集因子差值夏季最大。

表 3-2 给出了良乡地区不同季节大气颗粒物体积浓度的比较。由表 3-2 可以看出，春、夏季细颗粒物和粗颗粒物的体积浓度（秋季由于样品个数太少，缺乏代表性，故粗细颗粒物只拿来作参考）分别为 68 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、47 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 122 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、116 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这与 1997 年 7 月 18 日美国环保局公布的针对细颗粒物(PM_{2.5})标准——年平均数为 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、24 小时平均数为 65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 还有很大差距^[5]。对于粗颗粒物 (PM₁₀—PM_{2.5}) 方面，离我国 1996 年制定的环境空气质量标准 GB3095-1996^[48]（年平均是 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，24 小时平均是 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）还有一定的

差距。

粗颗粒物的体积浓度在春夏两季都很高，在春季由于干燥的地表条件与频繁的大气气团锋面活动的耦合经常给北京地区带来大量的沙尘气溶胶，这导致粗颗粒物的体积浓度在该季节增高，使春季成为大气重污染日最多的季节， $PM_{2.5}/(PM_{10}-PM_{2.5})$ 的比值也由春季的56%降到夏季的41%。

表 3-1 不同季节各元素的富集因子对比表

春季	细颗粒物	粗颗粒物	夏季	细颗粒物	粗颗粒物	秋季	细颗粒物	粗颗粒物
Na	1.26	0.78	Na	1.72	0.61	Na	1.34	0.75
Yb	1.30	1.52	Yb	0.85	1.41	Yb	1.73	1.17
Lu	1.50	1.67	Lu	0.57	1.70	Lu	1.79	1.74
Al	1.57	1.62	Al	1.44	1.67	Al	1.58	1.60
Ti	1.64	1.57	Ti	1.51	1.56	Ti	1.75	1.56
V-	1.72	1.44	V-	2.31	1.57	V-	1.58	1.60
Sm	1.82	1.76	Sm	1.82	1.74	Sm	1.89	1.65
Fe	1.89	1.60	Fe	2.59	1.79	Fe	2.25	2.06
Hf	2.01	2.68	Hf	1.51	2.86	Hf	3.01	3.07
Dy	2.43	1.69	Dy	2.04	1.85	Dy	2.55	1.65
La	2.92	2.39	La	3.40	2.83	La	3.55	2.72
Mg	2.92	2.61	Mg	3.23	3.03	Mg	3.38	3.80
Ce	3.20	2.55	Ce	3.62	3.02	Ce	3.70	2.67
K-	4.06	1.78	K-	10.48	2.29	K-	4.79	2.70
Th	4.20	3.80	Th	4.05	3.95	Th	4.20	3.79
Co	4.23	2.11	Co	5.64	2.08	Co	3.84	2.31
Mn	4.24	2.08	Mn	7.14	2.36	Mn	5.20	3.22
Ca	4.41	4.61	Ca	4.59	6.74	Ca	6.87	7.01
Eu	4.62	2.87	Eu	5.56	2.43	Eu	4.44	1.84
Rb	5.98	2.68	Rb	15.65	3.21	Rb	7.19	3.47
Ba	6.79	3.60	Ba	6.94	4.53	Ba	5.77	4.58
Cr	6.81	3.55	Cr	24.92	3.86	Cr	20.98	6.76
Ga	7.39	1.82	Ga	12.41	3.44	Ga	0.00	4.20
Cs	22.61	8.04	Cs	60.46	9.36	Cs	23.59	10.56
Cu	24.74	8.10	Cu	111.68	14.55	Cu	36.10	20.54
W-	30.75	13.99	W-	79.08	17.81	W-	42.60	31.29

In	52.85	15.46	In	153.86	22.06	In	57.38	19.91
Cl	104.86	59.06	Cl	122.85	57.47	Cl	193.12	134.18
Au	132.22	30.43	Au	204.53	24.24	Au	106.87	34.97
Zn	194.83	63.39	Zn	644.12	92.30	Zn	240.24	119.55
Ag	214.96	118.82	Ag	574.68	70.83	Ag	248.66	137.11
Hg	239.01	57.24	Hg	778.25	90.93	Hg	149.77	84.67
As	314.01	90.44	As	1139.80	117.83	As	475.44	172.20
S-	623.57	60.89	S-	4261.52	171.94	S-	0.00	528.85
I-	949.66	187.07	I-	2592.02	373.03	I-	1172.08	398.39
Sb	1655.15	446.74	Sb	4579.14	495.77	Sb	2017.12	891.40
Se	4696.58	811.83	Se	21714.77	1955.62	Se	7414.72	2367.51
Br	82904.47	82.88	Br	143093.55	133.77	Br	61499.61	206.80

表 3-2 不同季节大气颗粒物体积浓度比较 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

地点	季节	类型	平均值	最小值	最大值	个数
良乡	春季	细颗粒物	68	3	743	24
		粗颗粒物	122	12	395	25
		细/粗	0.56	/	/	/
	夏季	细颗粒物	47	6	119	28
		粗颗粒物	116	116	467	29
		细/粗	0.41	/	/	/
	秋季	细颗粒物	151	30	586	6
		粗颗粒物	51	0	181	6
		细/粗	2.96	/	/	/

3.2 元素 Ag 异常的解释

通过分析良乡附中 2004 年 PM_{2.5} 中 Ag 的富集因子时间序列, 如图 3-5, 发现在 4 月份出现了两个连续的高值区域, 7 月份和 8 月份也出现了高值区域。而在 2005 年 Ag 的富集因子时间序列中, 4 月份、7 月份和 8 月份分别出现了高值区域, 与 2004 年呈现趋势基本相同, 不同的是 2005 年 6 月份也出现了高值区域。对此, 分析如下, 北方的春季干旱少雨, 因而人们往往用人工降雨的方式增加降水量缓解干旱的状况。结合天气情况分析发现在 2004 年 4 月 12 日和 4 月 26 日出现了两次降水, 2005 年 4 月 7 日也出现了降水。而 7、8 月份正是

夏天高温炎热的天气，可能是采取人工降雨降温的需求，2005年6月份出现的降雨说明随着气温的逐年升高，人工降雨的需求加大（其人工降雨的需求由当年气候条件决定），因此，基于Ag化合物的人工降雨，是这些时段Ag有高富集因子的可能原因。同时，分析了2004年和2005年良乡府前广场Ag的富集因子时间序列，如图3-7~图3-8，从图可以看出其变化趋势跟附中基本相同，这与两采样点都属良乡，相隔不远的实际情况相符，不同的是2005年府前广场分析样品数量有限，代表性变差。

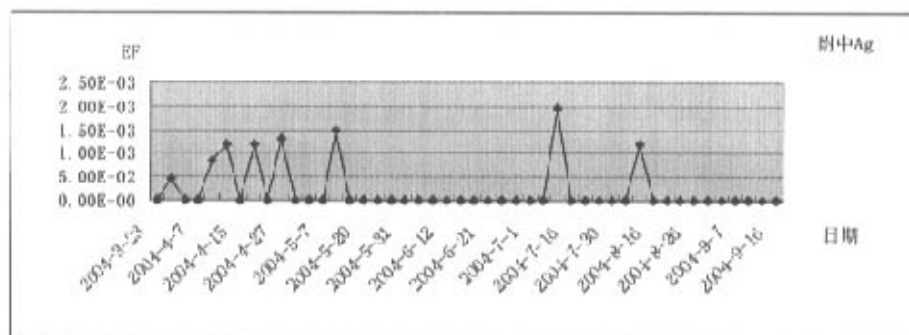


图 3-5 2004 年良乡附中 Ag 的富集因子时间序列

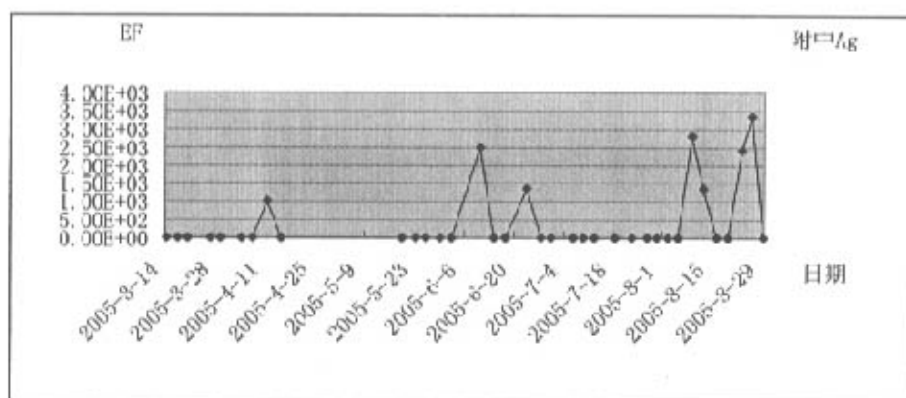


图 3-6 2005 年良乡附中 Ag 的富集因子时间序列

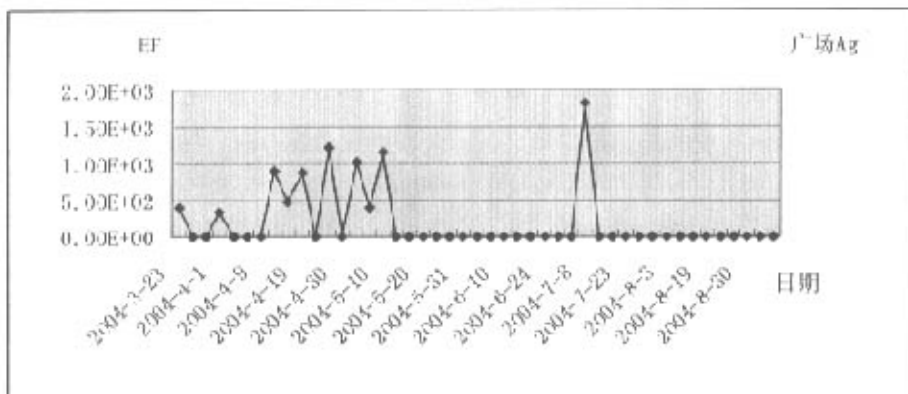


图 3-7 2004 年良乡广场 Ag 的富集因子时间序列

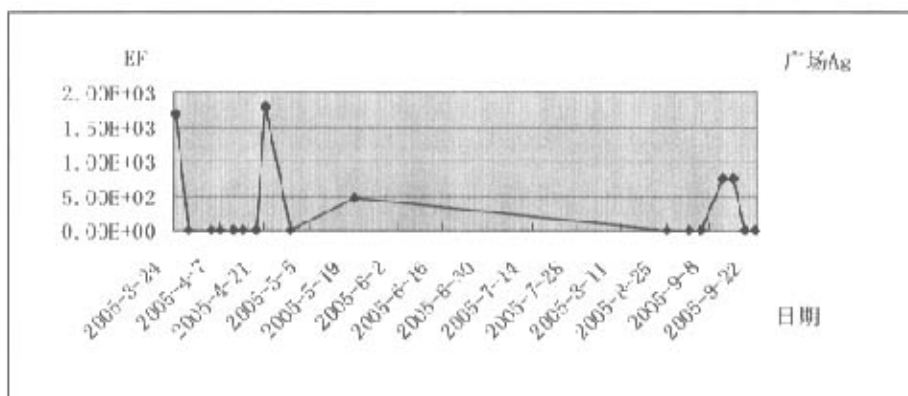


图 3-8 2005 年良乡广场 Ag 的富集因子时间序列

3.3 2004-2005 年北京良乡大气颗粒物污染变化趋势

对大气质量的长期监测是了解大气颗粒物污染变化趋势的关键，据此，在 2004 年到 2005 年对 200 余件大气样品作了追踪调查，主要从以下几个方面作了分析。

3.3.1 时间序列颗粒物体积浓度比较

为更直观的对比同一个地点粗细颗粒物的变化趋势，将两年数据同作在一张图中，如图 3-9 和图 3-10。从图中可以看出，良乡附中 2004 年和 2005 年粗颗粒物和细颗粒物变化趋势基本相同。4 月份和 7 月份均有较高的颗粒物体积

浓度，这一情形在 2005 年尤甚，说明在生活区颗粒物污染治理仍需加强。良乡广场可吸入颗粒物体积浓度要比附中明显降低，2005 年比 2004 年亦有所降低，这与该采样点的地理位置有关，也反映了本地区对交通治理的成效。但在 4 月份和 5 月份有两次细颗粒物高富集异常，其原因可能是交通流量大。

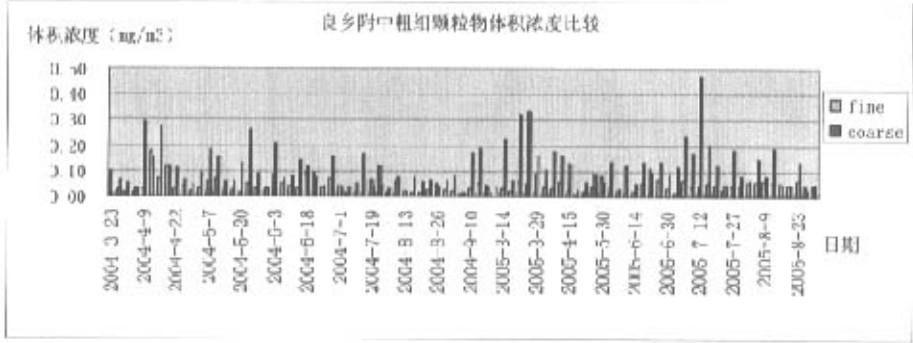


图 3-9 良乡附中时间序列粗细颗粒物体积浓度

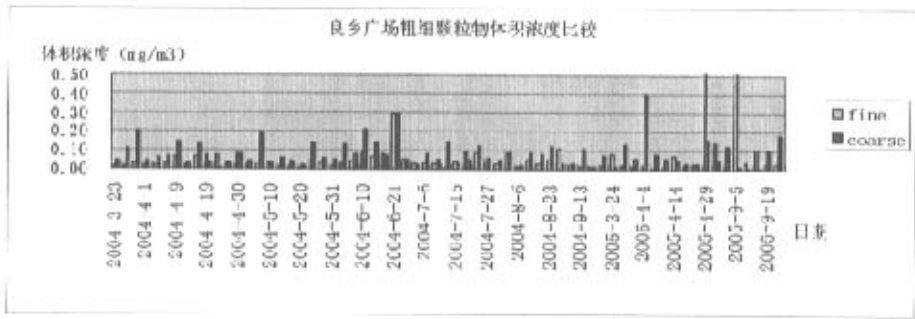


图 3-10 良乡广场时间序列粗细颗粒物体积浓度

3.3.2 2004 年和 2005 年春季夏季颗粒物体积浓度比较

将两年春夏季的颗粒物作对比，见表 3-3，发现细/粗的比值由 2004 年的 30%~40% 升高到 2005 年的 40%~50%；两年相同季节比较，2005 年春季细颗粒物的平均体积浓度升高，而粗颗粒物的平均体积浓度降低，使得细/粗的比值增大，而两年夏季粗颗粒物和细颗粒物的平均体积浓度基本持平，细/粗的比值也保持不变，这与 2005 年春季降雨次数减少有一定关系，同时大部分细颗粒物的体积浓度增加高于粗颗粒物，说明了细颗粒物的长时驻留和长程传输性。

表 3-3 2004 年和 2005 年春季夏季颗粒物体积浓度比较

地点	季节	类型	平均值	最小值	最大值	个数
2004 年良乡 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	春季	细颗粒物	50	15	179	24
		粗颗粒物	164	50	340	24
		细/粗	0.3	/	/	24
	夏季	细颗粒物	45	13	120	26
		粗颗粒物	109	25	239	26
		细/粗	0.41	/	/	26
2005 年良乡 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	春季	细颗粒物	68	3	743	24
		粗颗粒物	122	12	395	25
		细/粗	0.56	/	/	/
	夏季	细颗粒物	47	6	119	28
		粗颗粒物	116	116	467	29
		细/粗	0.41	/	/	/

第4章 北京良乡两个采样点 APM 特征比较

4.1 取样地点的设立

为了得到北京良乡有代表性的 APM 信息, 设立了 2 个采样点, 距离北京市区均约 20 公里, 分别是良乡府前广场和良乡附属中学, 如图 4-1 所示。其中良乡府前广场地处距离市区 20 余公里的良乡京周路附近, 代表交通繁华区, 良乡附属中学地处距离市区 20 余公里的良乡某中学内, 代表生活区。

采样频率: 每周每个地点采样 2 次。

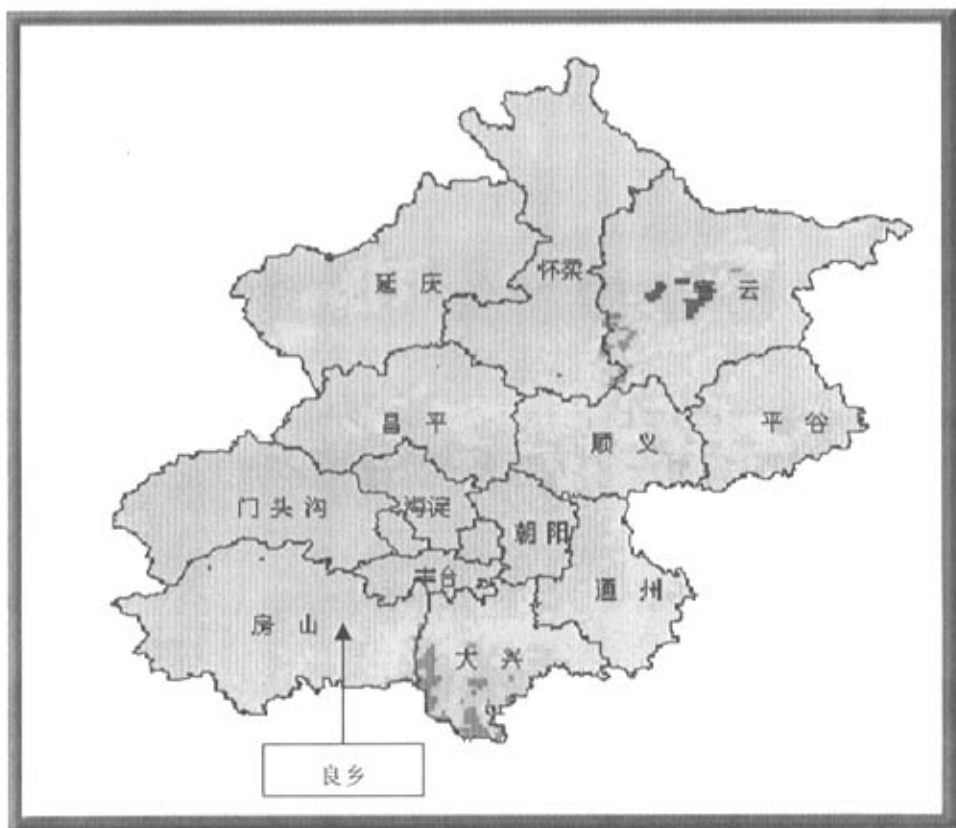


图 4-1 良乡采样点的地理位置图

4.2 良乡府前广场的 APM 特征

府前广场距离京周路 100 m 左右, 采样装置设在高约四米的房顶上。总高度约 7 米。采样点周围是府前广场, 较为空旷, 离最近的生活区约有 500 米。可以作为一个监测交通对环境污染的监测点。

对良乡府前广场 2004.3~2005.9 近两年的 APM 样品数据作了处理, 粗细颗粒物多元素富集因子比较示于图 4-2。由图 4-2 可知高污染元素在细颗粒物 (PM_{2.5}) 上有更高的富集程度, 也就说明了研究细颗粒物的重要性。该地车流量较大, 是造成颗粒物高富集的主要原因。其中地壳元素有: Yb、Lu、Sc、Eu、Na、Al、Ti、V、Sm、Fe、Mg、Dy、Co、La、Hg、Cr、Ce。主要污染元素有: Hg、Ag、Au、Cl、Zn、As、S、I、Sb、Se、Br。

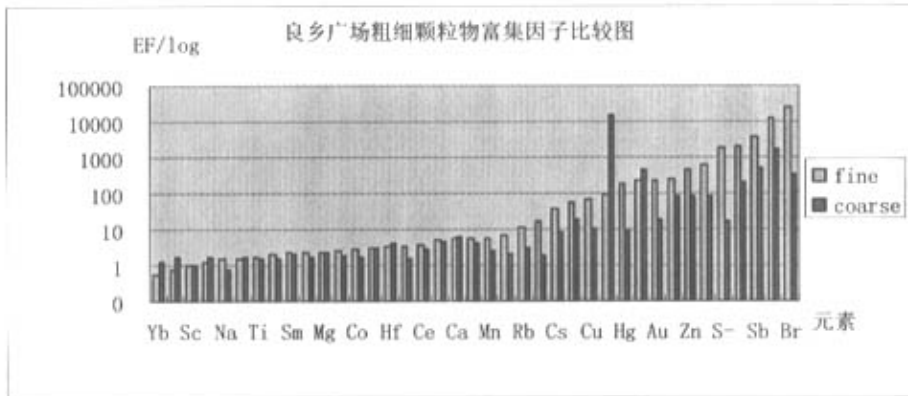


图 4-2 良乡广场粗细颗粒物富集因子比较图

该地区粗颗粒物和细颗粒物的体积浓度趋势见表 4-1。2004 年 3~5 月粗颗粒物平均体积浓度逐渐降低, 到 6~8 月夏季本应该降低, 但由于此时京周路施工造成粗颗粒物持续上扬。而且 7、8 月份降雨达到 13 次使得粗颗粒物有所下降。到 9 月份施工结束时加上 9 月份的 7 次降雨使得粗颗粒物体积浓度迅速下降。细颗粒物方面也是在施工时期持续走高。

2005 年, 粗颗粒物和细颗粒物在四月份平均体积浓度分别是 $110\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 $128\mu\text{g}/\text{m}^3$, 高于北京市 1996 年所指定的标准 $100\mu\text{g}/\text{m}^3$, 且粗颗粒物在九月份平均体积浓度达到最大, 而细颗粒物四月份最大, 分析原因, 四月和九月都是北京多风的季节, 扬尘可能是主要颗粒物来源。2005 年采样的不完整性使得分析难度加大, 代表性偏差。

表 4-1 良乡广场粗细颗粒物体积浓度变化趋势

月份	粗颗粒物 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			细颗粒物 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	平均	极小	极大	平均	极小	极大
2004.3	121	46	206	21	15	31
2004.4	62	9	143	49	21	83
2004.5	69	19	195	23	9	41
2004.6	124	23	293	84	26	288
2004.7	73	31	144	44	9	93
2004.8	66	25	123	53	18	108
2004.9	64	11	111	16	14	19
2005.3	68	12	131	36	12	78
2005.4	110	26	395	128	7	743
2005.5	140	140	140	41	41	41
2005.9	156	30	586	61	5	181

4.3 良乡附属中学的 APM 特征

良乡附属中学位于一个学校院内，采样装置安装在良乡附属中学的操场看台上，高约 6 米，附近较为空旷，只有生活区，公路交通较少，可以作为非交通即人为活动的污染监测点。

良乡附属中学的粗细颗粒物多元素富集因子列于图 4-3。由图 4-3 可以看出，污染元素在细颗粒物中有更高的富集因子，地壳元素有：Lu、Yb、Sc、Al、Ti、Na、Dy、Sm、V、Mg、Fe、Hf、Co、La、Ce、Th、Ca。

主要污染元素有：In、Cl、Ag、Au、Hg、Zn、As、I、S、Sb、Se、Br。

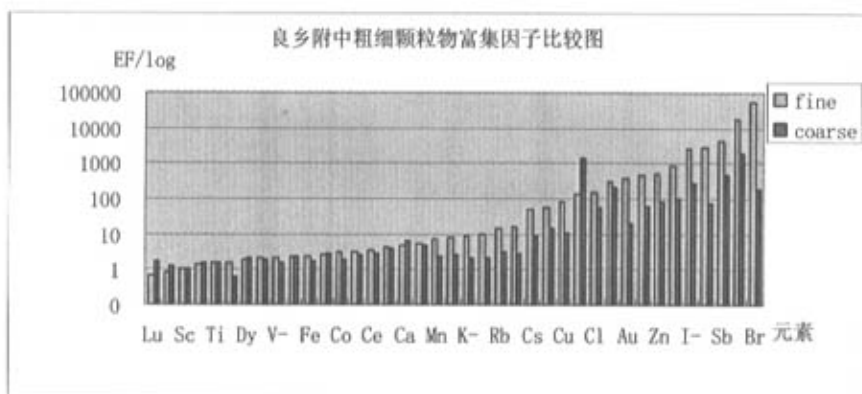


图 4-3 良乡附中粗细颗粒物富集因子比较图

附属中学细颗粒物和粗颗粒物的体积浓度随时间变化趋势见表 4-2。2005.3~2005.8 月的 APM 样品中, 3 月~5 月粗颗粒物的平均体积浓度水平偏高, 但呈逐渐降低趋势, 6~8 月平均体积浓度比春季有所降低, 趋势不明显。颗粒物的变化趋势与粗颗粒物类似。2004.3~2004.9 的 APM 样品中, 3~5 月粗颗粒物趋势是逐渐降低, 到 6~8 月夏季逐渐降低, 到 7、8 月份降雨达到 13 次使得粗颗粒物降到最低。到了九月由于降雨减少加上空气流动加快使得粗颗粒物再次抬头。细颗粒物方面基本类似。

2004 年与 2005 年粗细颗粒物变化趋势基本相同, 但 2005 年情况更加复杂, 粗颗粒物三月份平均体积浓度已超过 $200\mu\text{g}/\text{m}^3$, 但年平均两年基本持平, 细颗粒物有降低的趋势, 说明附属中学细颗粒物体积浓度得到一定控制。

表 4-2 良乡附中粗细颗粒物体积浓度变化趋势

月份	粗颗粒物 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			细颗粒物 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	平均	极小	极大	平均	极小	极大
2004.3	37	9	64	62	25	99
2004.4	127	33	290	57	15	179
2004.5	116	32	259	38	18	69
2004.6	110	40	211	64	34	96
2004.7	43	32	63	63	14	169
2004.8	56	18	75	32	15	64
2004.9	89	16	188	27	2	52
2005.3	222	64	333	49	21	89
2005.4	144	103	177	39	26	60
2005.5	57	26	89	36	13	77
2005.6	91	30	135	59	21	119
2005.7	180	49	467	40	14	62
2005.8	86	26	186	53	40	65

4.4 元素间关联分析及趋势分析

当某些元素的关联分析和富集因子趋势分析一致时, 可以说明他们是协同元素也就是同一个来源。对此作了某些元素关联和趋势分析, 如图 4-4 和图 4-5 所示。

细颗粒物中, Al/Ca/Ti/Fe 有一定关联, 附属中学尤其明显, 且数值比较

集中。这与附属中学地处附属中学草场附近，属于生活区的地理条件是相符的，有基本的共同来源（扬尘、土壤是可能的源），而相关性偏差说明可能还有其他源。

细颗粒物中，As/Sb/Zn 有一定的关联，在低体积浓度时尤为明显。显示了这些元素有基本的共同来源（冶金和垃圾焚烧是可能的源）。较高体积浓度时，虽仍互为正变，但斜率分散，表明非单一来源。这些观察与两地 Al/Ca/Ti/Fe、As/Zn/Sb 的趋势分析结果（见图 4-6 和图 4-7）一致。

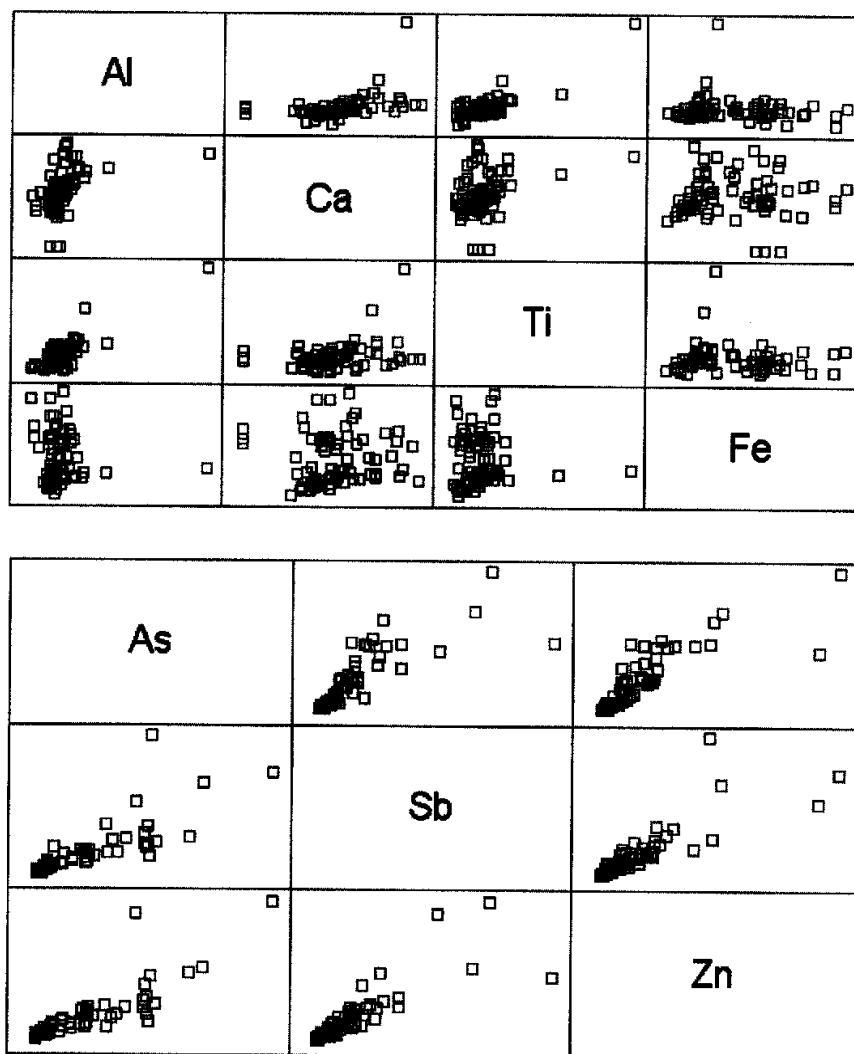


图 4-4 府前广场 PM2.5 中 Al/Ca/Ti/Fe、As/Zn/Sb 元素关联

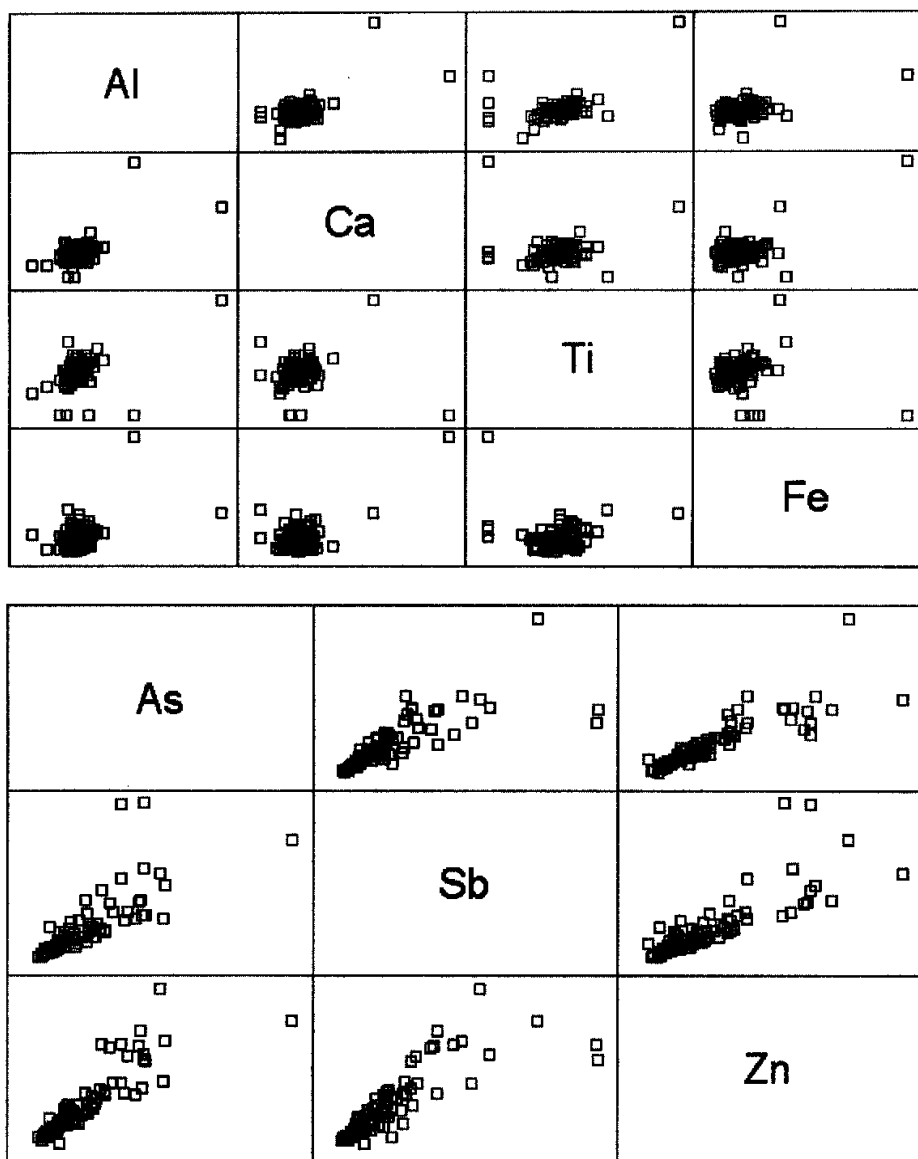


图 4-5 附属中学 PM2.5 中 Al/Ca/Ti/Fe、As/Zn/Sb 元素关联

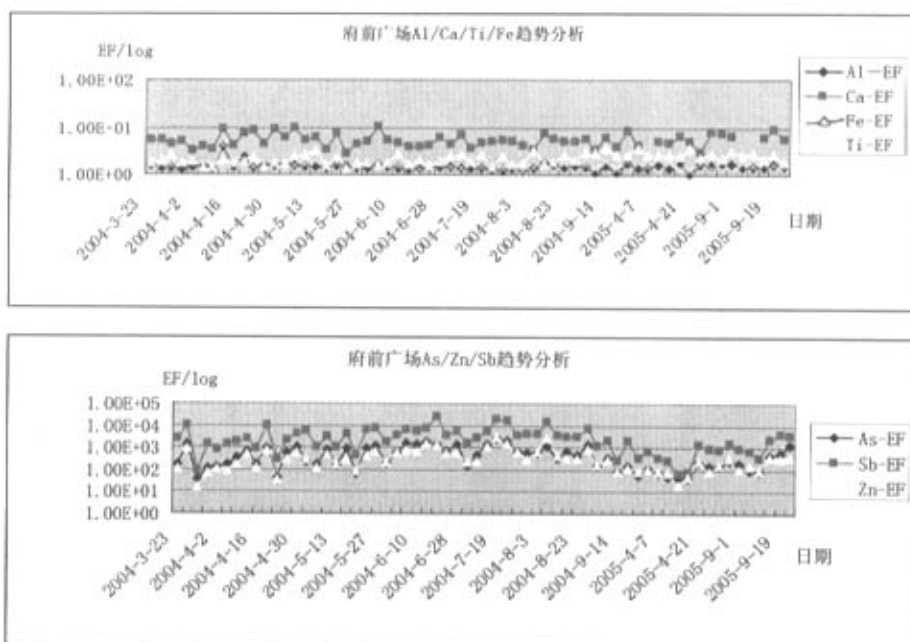


图 4-6 府前广场 PM_{2.5} 中 Al/Ca/Ti/Fe、As/Zn/Sb 趋势分析

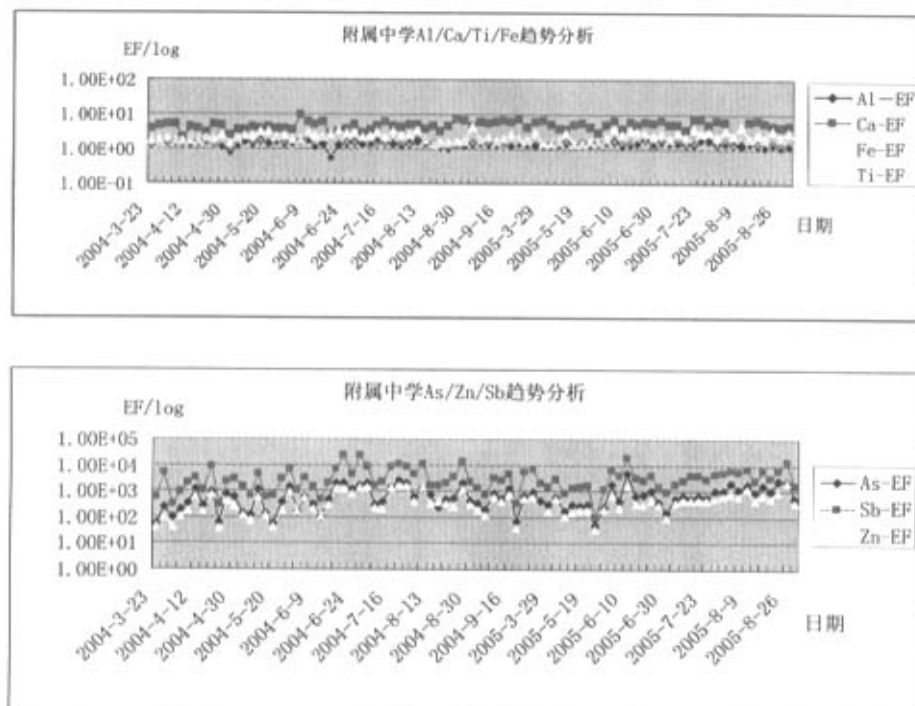


图 4-7 附属中学 PM_{2.5} 中 Al/Ca/Ti/Fe、As/Zn/Sb 趋势分析

第5章 工作小结和工作改进

5.1 工作小结

府前广场和附属中学同属于良乡即北京西南郊地区这一大环境，其基本污染源类型相似。As、Se 和 Sb 是来自煤燃烧的特征元素，所以它们在具有更高比表面积细颗粒物中有更高的富集因子。这些元素的污染源也可能与高温过程有关，因其在所经历的工业过程中可能在高温下挥发，而后可再次被细颗粒物所吸附。如果说 Br 代表汽车尾气污染的话，良乡京周路上多为重型大排气量的交通工具导致 Br 的富集因子很高，达到 12795.31。良乡地区又属于远郊地区，集体供暖设施较为落后，也导致了燃煤带来的 Sb 和 Se 富集程度较大。

通过对富集因子分析得出 Al、Fe、Ti 的 EF 近似等于 1，验证了针对本采样地区它们都是较好的参考元素；Lu、Yb、Fe、Dy、Sm、V、Mg、La、Hf、Co、Ce、Ca、Ba 等的富集因子接近于 1，验证了是土壤、扬尘来源；来自人为污染排放源的 As、Br、Hg、In、Sb、I、S、Se、Zn 等在粗、细颗粒物上都有较高的富集因子，特别在细颗粒物上的 EF 明显高于粗颗粒物。

通过元素关联和趋势分析，As/Zn/Sb 三元素有较好的关联，与其随时间的趋势分析相符，说明了良乡大气颗粒物中有来自冶金、燃料燃烧或垃圾焚烧的污染源。

近两年北京良乡大气污染趋势分析显示，大气可吸入颗粒物污染程度基本持平，并稍呈加重趋势，且细颗粒物的体积浓度增加高于粗颗粒物，这与细颗粒物的长时驻留和长程传输性有关，也说明采取进一步措施控制细颗粒物增长的紧迫性。

5.2 对进一步研究的建议

1) 大气颗粒物中有机炭(OC)和元素炭(EC)的测量。含碳颗粒物占总颗粒悬浮物(TSP)的10%~20%，在直径小于10 μ m的颗粒中占25%~35%，在直径小于2.5 μ m的细颗粒物中占40%~60%。PM_{2.5}中元素炭(EC)可用非破坏的光学透射法测量，但现有的测量有机碳和总碳的方法一般采用燃烧法^[50]，属于破坏性分析，以后可通过合作研究实现。

2) 颗粒物表面状态(化学组成、化学状态)等的研究。

- 3) 寻求合适的方法测定重要污染和指示元素 S、Si、Pb 的含量, 建立更完备的数学模型, 实现更精确的源解析。
- 4) 长程、代表性强、范围大的 APM 输运、对比研究。本文仅是对北京良乡即郊区的一个代表作了研究, 而城区未作研究, 也未追溯其地理来源, 以后应利用气象学数据或多元素示踪研究追溯颗粒物的远程地理来源。

致 谢

本论文是在无数师长、同学以及朋友的悉心指导、关怀和帮助下完成的。

首先我要感谢倪邦发研究员和田伟之研究员。在中国原子能研究院作论文期间，他们严谨的治学态度，高效的工作作风和丰富的学识都给我留下深刻的印象，并使我受益匪浅。我感谢他们给我这个实习机会，带我走入核分析应用的其他领域，以及与本领域世界知名学者、专家相互交流，从而开拓了视野。

其次，我要感谢周四春教授和童纯菡教授，感谢他们在学业上的指导，感谢他们多年来的支持与帮助，使我最终得以顺利完成硕士论文工作。

还要感谢王平生老师、黄东辉、刘存兄、张贵英、李德红、肖才锦、沈立、杨伟涛以及核物理所所有对我有所帮助的领导、老师，更加感谢成都理工大学应用核技术与自动化学院的老师、同学、朋友在我离校期间给予的学习、工作、生活上的支持与帮助，在此一并向他们表示最诚挚的谢意和祝福。

最后特别感谢自己父母这么多年来为我付出的辛勤劳动以及对我学业上的支持与鼓励。

所有的成绩与以上各位的帮助是分不开的。非常感谢各位！

参考文献

- [1]曹雷. 北京大气颗粒物的中子活化分析研究: [学位论文]. 北京: 中国原子能科学研究院. 2002.
- [2]潘根娣. 北京地区的太阳辐射与空气污染: 环境科学, Vol. 4, No. 1: 36~39
- [3]刘立坤. 大气颗粒物中子活化分析研究: [学位论文]. 北京: 中国原子能科学研究院. 2005.
- [4]徐东群, 张文丽, 王焱等. 大气颗粒物污染特征研究: 中国预防医学, 2004. 2, Vol. 5, No. 1: 7~9
- [5]Elliott, Scott; Blake, Donald R.; Duce, Robert A. et al. Motorization of China implies changes in Pacific air chemistry and primary production. *Geophys. Res. Lett.* 24(21), 1997 2671-2673.
- [6]Zhang, R. J., Wang, M. X., Pu, Y. F., Liu, Q., Fu, J. Z., Zhang, W.. Analysis on the chemical and physical properties of "2000. 4. 6" super dust storm in Beijing. *Climatic and Environmental Research* 5, 2000 259 - 266.
- [7]Lin, T. H.. Long-range transport of yellow sand to Taiwan in Spring 2000: observed evidence and simulation. *Atmospheric Environment* 35, 2001 5873 - 5882.
- [8]Murayama, T., Sugimoto, N., Uno, I., Kinoshita, K., Aoki, K., Hagiwara, N., Liu, Z. Y., Matsui, I., Sakai, T., Shibata, T., Arao, K., Sohn, B. J., Won, J. G., Yoon, S. C., Li, T., Zhou, J., Hu, H. L., Abo, M., Iokibe, K., Koga, R., Iwasaka, Y.. Ground-based network observation of Asian dust events of April 1998 in East Asia. *Journal of Geophysical Research*, 106, 2001 18345 - 18359.
- [9]Yi, S. M., Lee, E. Y., Holsen, T. M.. Dry deposition fluxes and size distributions of heavy metals in Seoul, Korea during yellow-sand events. *Aerosol Science and Technology*, 35, 2001 569 - 576.
- [10]Chun, Y., Kim, J., Choi, J. C., Boo, K. O., Oh, S. N., Lee, M.. Characteristic number size distribution of aerosol during Asian dust period in Korea. *Atmospheric Environment* 35, 2001 2715 - 2721.
- [11]Ma, C. J., Kasahara, M., Holler, R., Kamiya, T.. Characteristics of single particles sampled in Japan during the Asian dust storm period. *Atmospheric Environment* 35, 2001 2707 - 2714.
- [12]庄国顺, 郭敬华, 袁蕙等. 大气海洋物质交换中的铁硫耦合反馈机制: 科学通报, 2003. 2, 48: 1080~1086

- [13]Perry, K. D., Cahill, T. A., Schnell, R. C., Harris, J. M.. Long-range transport of anthropogenic aerosols to the National Oceanic and Atmospheric Administration baseline station at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Journal of Geophysical Research* 104, 1999 18521-18533.
- [14]Tratt, D. M., Frouin, R. J., Westphal, D. L.. April 1998 Asian dust event: A southern California perspective. *Journal of Geophysical Research* 106, 2001 18371-18379.
- [15]北京市采取紧急措施控制空气污染: 信息与动态.
- [16]张智勇, 柴之方. 分子活化分析: 核技术. 2003. 10 (6)
- [17]Greenberg A, Bozzeli J W, Cannova F, et al. Correlation between lead and coronenat urban, suburban and industrial sites in New Jersey [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1981, 17: 895-902.
- [18]Gordon R. J., Bryan, Patterns in Airborne Polycyclic Hydrocarbon concentrations at four Los Angeles Sites. *Environ. Sci. technol.* 1973, 7(11), 1050-1053.
- [19]钟晋贤, 李洪海, 张风珠等. 北京地区大气中多环芳烃相关性研究[J]: 环境化学. 1983. 2(4): 22~27
- [20]T. Kouintzis. C. Samara Airborne Particulate Matter. 1995, Part 4, Vol. 4, Page: 2
- [21]周春玉, 叶汝求, 汤国才等. 广州气溶胶中有机物的分布及其对人体健康关系的研究: 环境科学研究. 1991, 4, Vol. 4, No. 2.
- [22]柯昌华, 金文刚, 钟秦. 环境空气中大气颗粒物源解析的研究进展: 重庆环境科学. 2002, 6: Vol. 24, No. 3.
- [23]毕木天. 关于富集因子及其应用问题: 环境科学. Vol. 5, No. 7.
- [24]B. Mason. *Principles of Geochemistry*[M], 3rd ed., New York: 1996, 45~50.
- [25]Winchester. J. W., Nifong GD. Water pollution in Lake Michigan by trace elements from aerosol fallout. *Water Air and Soil Pollution* 1971(1) 50-64
- [26]Simontis A, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1975 (24) 33
- [27]戴树枝. 中国环境科学[J]. 1986 (4): 24
- [28]De Corte F, et al. A Compilation of k₀ Factors. INW/KFRi Interim Report, 1986.
- [29]Ni Bangfa, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1997, 215: 77
- [30]Tian Weizhi. et al. Proc. Symp. on Harmonization of Health-Related Environmental Measurements Using Nuclear and Isotope Techniques. IAEA, Vienna, 1997. 31.
- [31]Tian Weizhi, et al. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1994, 179: 119.
- [32]Tian Weizhi, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1994, 111: 449
- [33]Tian Weizhi, et al., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993, 170: 27.

- [34]Ni Bangfai, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, 216: 179.
- [35]Loureiro A, Vasconcellos M, Pereira E, J. Radioanal. Nucl. Chem. 1992, 159: 21.
- [36]Pereira EB, Loureiro A, Vasconcellos M, Atmos. Environ., 1992(26A) 1549.
- [37]Landsberger S, Hopke PK, Vermette VG, Stuenkel D, et al., Environ. Pollut., 1992a(75) 181.
- [38]Hacisalihoglu G, Eliyakut F, Olmez I, et al., Atmos. Environ., 1992(26a) 3207.
- [39]John R. S., Emma L., Beth C., Atmos. Environ., 2001(35) 297-304.
- [40]S. Landsberge, M. S. Basunia, F. Iskander, Atmos. Environ., 2001(249) 303-305.
- [41]朱坦, 白志鹏, 陈威, 环境科学研究[J], 1995 (5) 49-55.
- [42]戴树枝等, 中国环境科学[J], 1986 (4) 24.
- [43]Philip K. Hopke, Ying Xie, Taisto Raunemaa, et al., Characterization of the Gent Stacked Filter Unit PM10 Sampler, Aeros. Sci. Tech. 1997(27) 726-735.
- [44]Ni Bangfa, et al., J. Radioanal. Nucl. Chem., 1997, 215: 77.
- [45]Wang, X. F.. Determination of concentrations of elements in the atmospheric aerosol of the urban and rural areas of Beijing in winter. Biological Trace Element Research 71, 1999 203-208.
- [46]Xie, H., Wang, G. C., Ren, L. X., Wei, C.. Study on chemical composition of the atmospheric fine aerosol in Beijing city. Zhongguo Huanjing Kexue 21(5), 2001 432-435(in Chinese with abstract in English).
- [47]田伟之, 倪邦发, 张养梅等. 核分析技术用于大气颗粒物研究: 沙尘暴监测网络技术交流论文集. 2001: 113~121
- [48]庄国顺, 郭敬华, 袁蕙等. 2000 年我国沙尘暴的组成、来源、粒径分布及其对全球环境的影响: 科学通报: 2001, 2: (46): 895~901
- [49]Guo, J. H., Rahn, K. A., Zhuang, G. S.. A mechanism for the increase of pollution elements in dust storms in Beijing. Atmospheric Environment 38 (6), 2004 855 - 862.
- [50]迟旭光, 段凤魁, 董树屏等. 北京大气颗粒物中有机碳和元素碳的体积浓度水平和季节变化: 中国环境监测. 2000.