

文章编号: 0254-5357(2011)05-0528-08

高能偏振能量色散-X射线荧光光谱法测定PM₁₀大气颗粒物的组成

吉 昂¹, 郑 南², 王河锦², 徐子优³, 李国会⁴

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 北京大学地球与空间科学学院, 北京 100871;
3. 北京市环境保护监测中心, 北京 100044;
4. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要: 为配合X射线衍射分析(XRD)方法对可吸入大气颗粒悬浮物(PM₁₀)的结晶物相进行定性和定量分析的研究工作, 本文应用高能偏振能量色散X射线荧光光谱(HE-P-EDXRF)对Whatman玻璃纤维滤膜采集的PM₁₀颗粒物中主、次量元素进行定量分析, 着重研究了空气滤膜空白值对测定PM₁₀颗粒物中组成的影响。结果表明, 当玻璃纤维滤膜空白值中元素的面密度大于0.1 μg/cm²时, 需使用玻璃纤维滤膜为载体的标准样品; 元素的面密度小于0.1 μg/cm²时, 可用聚碳酸脂膜为载体的标准样品。对HE-P-EDXRF谱仪测定PM₁₀颗粒物中痕量重元素进行探讨, 将测定元素范围扩展到62个元素, 其中Na、Mg、S、Y、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu的检出限>0.1 μg/cm²; Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Br和Rb的检出限<0.01 μg/cm²; Cl、Al、Si、P、K、Sc、Ti、V、Ge、As、Br、Se、Sr、Zr、Mo、Pd、Rh、In、Nb、Ag、Cd、Te、Sb、Sn、Ba、Cs、La、Ce、Pr、Au、Pt、W、Tl、Pb、Bi、Th和U等元素检出限为0.1~0.01 μg/cm²。

关键词: PM₁₀大气颗粒物; 高能偏振能量色散-X射线荧光光谱法(HE-P-EDXRF); Epsilon 5 X射线荧光光谱仪

Determination of Composition in PM₁₀ Aerosols by High-Energy Polarized Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

JI Ang¹, ZHENG Nan², WANG He-jin², XU Zi-you³, LI Guo-hui⁴

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China;
2. School of Earth and Space Sciences, Peking University, Beijing 100871, China;
3. Beijing Municipal Environmental Monitoring Center, Beijing 100044, China;
4. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: In order to coordinate with X-ray Diffractometer (XRD) research on analyzing the crystal phase of inhaled aerosol PM₁₀ qualitatively and quantitatively, a method of using High-Energy Polarized Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (HE-P-EDXRF) was developed to quantitatively measure the major and minor elements in aerosol PM₁₀ collected on Whatman glass fiber filters. The study focused on the effect of the blank values of air filter membrane for the measurement compositions of aerosol PM₁₀. The results indicate that the standards with glass fiber membrane filter should be used as carriers if the elemental area density of the blank glass fiber filter is more than

收稿日期: 2010-11-17; 接受日期: 2011-03-15

作者简介: 吉昂, 研究员, 从事波长色散和能量色散X射线荧光光谱技术应用基础研究。E-mail: ji_ang19371116@163.com。

0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, and the nucleopore polycarbonate aerosol membrane filter should be used if the elemental area density is less than 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. The measurement of heavy trace elements using He-P-EDXRF was also investigated, and extended the scope of the measuring elements to 62. The detection limits of Na, Mg, S, Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu were more than 0.1 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, the detection limits of Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Br and Rb were less than 0.01 $\mu\text{g}/\text{m}^2$, and the detection limits of Cl, Al, Si, P, K, Sc, Ti, V, Ge, As, Br, Se, Sr, Zr, Mo, Pd, Rh, In, Nb, Ag, Cd, Te, Sb, Sn, Ba, Cs, La, Ce, Pr, Au, Pt, W, Tl, Pb, Bi, Th and U were 0.1 – 0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$.

Key words: aerosol PM₁₀; high-energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (HE-P-EDXRF); Epsilon 5 X-ray fluorescence spectrometer

影响大气空气质量的首要污染物是悬浮颗粒物。悬浮颗粒物中 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的质量浓度与人体的健康状况显著相关, 受到人们的广泛关注。由于 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 颗粒物粒径较小, 样品处理方法复杂和采样技术要求严格、仪器分辨率低等原因, 对可吸入颗粒物中组分分析报道不多。

将大气颗粒物捕集后直接进行定量分析其中多种成分的方法主要有 X 射线荧光光谱 (XRF)、同步辐射光源 X 射线荧光光谱 (SR-XRF)、质子激发 X 射线荧光光谱 (PIXE)、全反射 X 射线荧光光谱 (TRXRF)、中子活化分析 (NAA) 和质子弹性散射分析法 (PESA) 等。我国学者自 20 世纪 80 年代起使用 XRF 方法对空气和废气组成进行分析, 包括使用波长色散 X 射线荧光光谱 (WDXRF)^[1-4]、能量色散 X 射线荧光光谱 (EDXRF)^[5]、PIXE^[6-8]、SR-XRF^[9], 分析的颗粒物从总悬浮颗粒 (TSP) 到 PM₁₀ 和 PM_{2.5}, 特别是用 SR-XRF 和 PIXE 分析 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 单颗粒组成作了许多有益工作。这些工作大体分析 Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Ti、V、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Se、As、Rb、Ba、Pb、La、Ce、Th 等 25 个元素。我国国家环境保护总局在 2003 年出版的《空气和废气监测分析方法》^[10] 一书指出“颗粒物元素成分谱的分析, 首选 XRF 分析技术, 它是一种非破坏分析 (颗粒物采集在聚四氟乙烯膜上), 可准确同时定量 40 ~ 50 种元素”, 但在出版说明中所推荐的三种类型监测分析方法 (A 类为标准分析方法或与其等效的方法; B 类是较成熟的统一方法; C 类方法为试用方法) 并未包括 XRF 分析。

美国环保署在 1999 年推荐的可吸人大气颗粒悬浮物 PM₁₀ 分析方法有 NAA、电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)、石墨炉原子吸收光谱 (GFAA)、电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES)、PIXE、火焰原子吸收光谱 (FAAS) 和 EDXRF。EDXRF 法可分析 Na ~ U 共 44 个元素, 其检出限在 0. x ~ 1 x ng/m^3 ^[11]。比利时佛

兰德环境机构 (Vlaamse Milieumaatschaappij, VMM) 使用 EDXRF 和 WDXRF 测量 PM₁₀ 颗粒物飘尘中的有害金属元素 Pb、Cd、As、Ni、Zn、Cu、Sb、Cr 和 Mn 等, 分别使用硝酸纤维素和石英纤维膜取样, 标准样品物质是自制的, 其检出限可满足欧盟标准^[12]。

为配合 X 射线衍射分析法 (XRD) 对 PM₁₀ 颗粒物的结晶物相进行定性和定量分析的研究工作, 本文应用高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱 (HE-P-EDXRF) 对 PM₁₀ 大气沉积物中的主、次量元素进行定量分析。为满足 XRD 分析的需要, 需有较大量的样品 (通常需几百毫克以上), 样品采集需以天 (24 h) 为周期, 因此要用大中流量滤膜采集。选择美国 Whatman 公司生产的 GF/A 型玻璃纤维滤膜进行采样^[13], 使用美国 Micromatter 公司生产的聚碳酸脂膜为载体的单元素标准样品和 Whatman 玻璃纤维滤膜自制标准样品, 研究了空气滤膜空白值对测定 PM₁₀ 大气飘尘组成的影响, 并对 HE-P-EDXRF 法测定 PM₁₀ 颗粒物中痕量重元素的可能性进行探讨, 建立的方法可将颗粒物中测定元素范围扩展到 62 个元素。

1 实验部分

1.1 荧光光谱仪配置

Epsilon 5 HE-P-EDXRF 光谱仪采用三维几何结构光路, 以确保实施高度偏振; 可在 100 kV 高电压、功率 600 W 情况下工作, 使用 Gd 靶 X 射线管; 为了对周期表中 Na ~ U 元素进行选择激发, 配置了 15 个二次靶。使用高纯 Ge 探测器, 对 Mn K α 线的分辨率小于 140 eV, 16000 道多道分析器, 可满足 1 ~ 100 keV 能量区间的 X 射线检测, 对重元素的 K 线系测量效率接近 100%。该仪器具有在管电压固定情况下, 为适应不同类型的样品检测, 对管电流自动调节 (0.5 ~ 24 mA), 以保证样品的最佳激发效率。探测器接收的电脉冲由复杂的电子学系统组成, 该仪器在 MCA 等电子

学系统和谱处理技术等方面采用了许多新技术^[14]。

1.2 测定条件

本法共分析62个元素,荧光光谱仪测量条件参见表1,表中K_α、K_α(ROI)分别表示待测元素是用K_α线和K_α线的感兴趣区积分计数。

1.3 样品采集

GF/A型玻璃纤维滤膜(Whatman公司);2030B型TSP-PM₁₀中流量采样器(青岛崂山应用研究院)。

表1 Epsilon5能量色散X射线荧光光谱仪测量参数

Table 1 Analytical parameters used of Epsilon 5 HE-P-EDXRF Spectrometer

分析元素	谱线	二次靶	分析时间 ^① s
Na,Mg	K _α (ROI)	Al	600
Al,Si,P,S,Cl,K,Ca	K _α (ROI)	Ti	600
Ti,Cr,V	K _α	Fe	300
Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,	K _α	Ge	300
Se,Ga,Ge,As,Br,Rb,Sr,Y	K _α	Zr	300
W,Pt,Au,Tl,Th,U	L _α	Zr	
Pb	L _β	Zr	
Nb,Mo	K _α	Ag	300
Ag,Cd,Rh,Pd,Zr,	K _α	CsI	300
Hf	L _α	CsI	
In,Sn,Sb,Te,I,Cs,Ba,La,Ce,Pr,Nd,Sm, Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm,Yb,Lu	K _α	Al ₂ O ₃	300

①分析时间为活时间。

在北京大学校园内4个不同地点采集大气中的PM₁₀样品。有效流量范围为60~120 L/min,切割粒径100 μm/10 μm,滤膜有效直径80 mm。取中间直径40 mm部分用HE-P-EDXRF光谱仪测定。

1.4 标准样品

美国Micromatter公司聚碳酸酯制成的单元素微孔滤膜标准样品。香港科技大学提供的已有测定数据的6个PM₁₀聚脂膜样品、6个经ICP-AES定值的PM₁₀玻璃纤维滤膜样品。

2 结果与讨论

2.1 空气滤膜的使用

在大气飘尘收集过程中经常使用的空气滤膜有玻璃纤维、聚四氟乙烯、有机滤膜(主要由硝酸纤维素或乙酸纤维素制成的微孔滤膜和由聚碳酸酯制成的微孔滤膜)等,它们各有其特点,可根据需要选择使用。本工作在制定标准曲线时所用标准样品涉及玻璃纤维、

聚碳酸酯膜和微孔聚脂滤膜。为了对膜的组成有所了解,将这几种空白膜在 Axios WDXRF 谱仪上用IQ+半定量程序定值,其结果列于表2。需要指出的是,聚四氟乙烯膜不宜在4 kW的 WDXRF 谱仪上,测定8 min后膜会破裂。

2.2 滤膜对大气颗粒分析的影响

用EDXRF法分析Whatman玻璃纤维滤膜采集的PM₁₀大气沉积物的元素组成,其主要困难有:①玻璃纤维滤膜中Si、Na、K、Al和Zn的本底值高,没有可用的相似标准样品;比利时佛兰德环境机构(VMM)自制的标准样品需要液体雾化等设备,标准样品制备过程和定值均不是短期能做到的。②PM₁₀大气沉积物的质量浓度因天气不同而相差较大,如霾、晴和小雪天气分别为262.7 μg/m³、174.8 μg/m³和109.7 μg/m³^[13]。滤膜上样品量对某些轻元素测定是否有影响?为此,本文使用HE-P-EDXRF和美国Micromatter公司单元素或二元化合物的聚酯膜标准样品测定未知样,从中选择沉积物质量组成相差甚大的10个样,用ICP-AES测定,其中6个样的结果作为标准。分析表明,当Whatman玻璃纤维滤膜空白值中待测元素的质量浓度大于0.1 μg/cm³时,对分析结果有影响,需使用玻璃纤维滤膜为载体的标准样品。

表2 Axios WDXRF光谱仪IQ+程序测定几种空气滤膜空白膜^①

Table 2 Measurement of some blank membrane of air filter membrane by IQ+ program of Axios WDXRF

组分	w _B /%			
	玻璃纤维	微孔滤膜	聚四氟乙烯	聚碳酸酯膜
Na ₂ O	10.44	0.0030	-	0.0497
MgO	6.03	0.0014	0.0117	0.0067
Al ₂ O ₃	6.03	0.00136	0.0117	0.0191
SiO ₂	59.23	0.0064	0.0176	0.0067
P ₂ O ₅	0.011	-	0.0004	0.0017
SO ₃	0.028	0.0065	0.0061	0.0262
K ₂ O	2.84	-	-	-
CaO	2.11	0.0050	0.0058	0.0159
Fe ₂ O ₃	0.04	0.0241	-	0.0102
ZnO	2.93	-	0.0011	-
SrO	0.0360	-	-	-
ZrO ₂	0.04	-	-	-
BaO	4.55	-	-	-
F	0.51	-	46.6	-
Cl	0.0980	0.0046	-	-
Cr ₂ O ₃	-	0.0092	-	0.0497

①玻璃纤维、聚四氟乙烯和聚碳酸酯膜均为Whatman公司生产;微孔滤膜为北京北化黎明膜分离技术有限责任公司生产的混合纤维素膜。

2.3 PM₁₀玻璃纤维滤膜样定值

Whatman 玻璃纤维膜空白样品用 ICP - AES 谱仪测定结果见表 3。Micromatter 公司聚碳酸酯制成的单元素微孔滤膜标准,在 Epsilon 5 HE - P - EDXRF 光谱仪上测定后制定标准曲线,测定所有 PM₁₀沉积在玻璃纤维膜样品,从中选出 6 个样品作为标准样品,测量膜面积与质量后,用 ICP - AES 定值,按膜空白样的换算方法计算的结果列于表 4。

表 3 Whatman 膜空白样品 ICP - AES 分析结果

Table 3 Analytical results of elements in Whatman membrane blank sample by ICP-AES

元素	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$		$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$	
	膜空白	试剂空白	膜空白 - 试剂空白	膜空白 - 试剂空白
Al	31	0.3312	30.669	122.03
Ba	36.16	0.0122	36.148	143.83
Ca	18.86	0.2696	18.5904	73.97
Cd	0.0081	0.0006	0.0075	0.03
Cr	0.0252	0.0001	0.0252	0.1
Cu	0.0052	0.0009	0.0043	0.017
Fe	0.5496	0.0224	0.5272	2.098
K	22.26	0.0386	22.2214	88.41
Mg	1.931	0	1.93	7.68
Mn	0.0126	0	0.0126	0.05
Na	55.59	0.0212	55.57	221.21
Si	278.5	2.083	276.417	1099.83
Ti	0.1298	0.0021	0.1277	0.508
Zn	33.11	0	33.11	131.74

表 4 用作标准样品的 Whatman 滤膜收集大气飘尘 PM₁₀样品 ICP - AES 分析结果

Table 4 Analytical results of elements in aerosol PM₁₀ sample collected on Whatman filter membrane used as standards by ICP-AES

元素	$\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$					
	样品 56-1	样品 63-1	样品 65-1	样品 71-1	样品 72-1	样品 73-1
Na	78.74	102.6	115.1	126.96	140.53	129.55
Mg	3.27	3.27	2.87	3.46	4.32	3.99
Al	43.25	51.65	47.23	49.82	56.74	54.95
Si	116.51	168.24	147.5	171.82	111.1	182.16
K	32.30	40.98	40.1	43.52	52.20	48.62
Ca	20.77	18.22	8.15	9.94	14.56	13.45
Ti	0.353	0.52	0.244	0.306	0.417	0.387
Cr	0.0525	0.057	0.012	0.0454	0.0474	0.0461
Mn	0.106		0.1	0.126	2.27	0.175
Fe	3.202	5.8	2.45	3.21	4.519	4.909
Ni	0.283	0.32	0.27	0.267	0.284	0.275
Cu	0.0449	0.14	0.036	0.129	0.157	0.0748
Zn	28.01	27.02	15.64	19.57	25.22	22.2
Cd	0.009		0.009	0.00995	0.1432	0.0215
Pb	0.13	0.415	0.0422	0.109	0.146	0.441
Ba	43.25	28.94	28.3	24.99	29.73	29.09
V	0.011	0.0035	0.0107	0.0024	0.0084	

2.4 分析方法的选择

为说明不同滤膜标准样品对大气飘尘 PM₁₀颗粒分析结果的影响,按表 5 参数使用 GF/A 型玻璃纤维滤膜采集 3 个样品,滤膜有效直径 80 mm。制成直径 40 mm 样片,在 HE - P - EDXRF 谱仪测定后,用 3 种方法制定的标准曲线得到的分析结果和 ICP - AES 对试样的分析结果列于表 6。表 6 中方法 1 为包括标准样品中所述的 3 种类型标准样品;方法 2 为仅用单个元素的聚碳酸酯制成的微孔滤膜标准样品;方法 3 是用表 4 中所列的 6 个玻璃纤维样品(编号 56 - 1、63 - 1、65 - 1、71 - 1、72 - 1、73 - 1)。

表 5 大气颗粒物样品信息

Table 5 Information of aerosol sample

样品编号	采样日期	时长 t/h	天气状况	流量/ (L · min ⁻¹)	样品质量 m/g	质量浓度 $\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3})$
63	2008-08-28	23	多云, 33.5°C	100	0.0334	242
64	2008-08-29	23	多云, 28°C	100	0.0125	90.6
65	2008-09-01	23	晴, 29°C	100	0.0068	49.3

由表 6 可知,①方法 1 基本上适用于玻璃纤维膜上 PM₁₀沉积物多元素分析,对于玻璃纤维膜的空白值中元素面密度大于 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,即表 4 中 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Fe、Zn 和 Ba 等元素,其分析结果虽不如方法 3,但尚可用之,而方法 2 则完全不能用于此类元素分析,因此需使用玻璃纤维膜为载体的标准样品。②当玻璃纤维膜的空白值元素面密度小于 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,测定值又大于 3 倍检出限时,3 种方法测得的 Cr、Ni、Cu、Pb 元素值均与 ICP - AES 测定值相近,基于 ICP - AES 是一次测定值,并未给出不准确度,可以认为 EDXRF 测定的数据是可用的,由此可以推断其他痕量重元素的测定也可用方法 2 进行测定,即可用聚碳酸脂膜为载体的标准样品。③样品的质量浓度从 49.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 增加到 242 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 并未影响 Si、Al、Na 和 Fe 分析结果的可靠性,表明本文提出的分析方法适用于这种采样方法。表 6 中 3 个样品中 V 元素的 ICP - AES 结果均等于小于本法的检出限,其值不可靠。

从实测样品中选择标准样品的优点是基体相似,特别是测定玻璃纤维膜收集的 PM₁₀颗粒物中的 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Zn、Ba 时,可有效提高分析结果准确度。郑南等^[13]在研究北京市冬季霾天气可吸入颗粒物的矿物学研究表明,本法所提供的定量分析结果与 XRD 分析结果一致,从另一角度说明本方法测定的 Al、Si、Cl 和

S等轻元素结果是可信的,但元素含量分布难以做到包含标准曲线的最低和最高含量,因此在可能的情况下应制备标准样品。Vuong等^[15]曾用元素灵敏度方法测定

PM₁₀空气颗粒膜上的Si、S、Cl、K、Ca、Fe、Zn和Pb,本文作者认为这种方法虽可行,但并不适用于测定玻璃纤维膜收集的PM₁₀颗粒物中的Si、K、Ca、Fe、Zn等元素。

表6 三种不同方法EDXRF分析结果与ICP-AES分析结果的比较^①

Table 6 Comparison of analytical results of elements with three methods by EDXRF and ICP-AES

 $\rho_B/(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$

元素	样品63				样品64				样品65			
	方法1	方法2	方法3	ICP-AES	方法1	方法2	方法3	ICP-AES	方法1	方法2	方法3	ICP-AES
Na	117	*	120	102.6	118.6	*	126	126.4	117	*	114	115.2
Mg	1.07	1.38	3.6	3.27	2.06	2.35	3.05	3.62	3.38	3.73	3.19	2.87
Al	44.8	83.8	51.07	51.65	53.5	102.5	53.0	56.37	54.75	105.7	51.3	47.23
Si	151.2	*	154.5	168.24	152.7	*	158.9	177.79	150.31	*	167.3	147.1
K	40.87	30.96	44.4	40.98	41.66	29.8	45.0	48.53	39.67	30.4	44.3	40.1
Ca	14.5	26.7	14.9	18.22	13.29	23.3	12.7	13.17	8.76	24.99	13.8	8.16
Ti	0.45	*	0.44	0.52	0.32	*	0.37	0.28	0.32	*	0.35	0.24
Cr	0.052	0.054	0.054	0.067	0.049	0.034	0.034	0.060	0.042	0.041	0.041	0.012
Fe	5.23	7.34	4.99	5.80	2.58	3.97	2.68	2.45	2.31	4.21	2.60	2.45
Ni	0.34	0.40	0.39	0.32	0.19	0.24	0.18	0.18	0.17	0.23	0.23	0.27
Cu	0.16	0.17	0.17	0.14	0.084	0.10	0.10	0.074	0.065	0.067	0.067	0.036
Zn	25.87	*	27.41	27.02	27.02	*	29.51	30.32	20.4	*	18.25	15.63
Pb	0.40	0.397	0.403	0.415	0.17	0.16	0.17	0.12	0.1241	0.122	0.125	0.042
Ba	26.89	*	31.3	28.94	36.04	*	30.7	33.59	36.06	*	31.16	28.3
V	0.038			0.011	0.034				0.033			0.0036

①*代表所得分析结果与ICP-AES相比,相对误差大于200%。

2.5 标准曲线

按表1所列条件测定所有标准样品,经解谱获得所测元素特征谱的净强度,并将标准样品值($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)输入程序,通过最小二乘法回归求得标准曲线的斜率和截距。在制定标准曲线过程中遵循下述诸点:①仅有单标准样品时设置截距为零,即使在多标准样品情况下也尽可能设置截距为零,这有利于低含量元素测定。②考虑到大气飘尘沉积物基本属于薄样范围,故未进行基体校正。③需进行谱线干扰校正,如来之于谱仪的W M α 线对Si K α 干扰,样品中Zn L α 对Na K α 的干扰均要校正。

Epsilon 5 EDXRF谱仪在制定定量分析标准曲线时,用K因子值、RMS和相关系数衡量工作曲线的优劣,K值、RMS值越小表明计算值与标准值拟合越好。

$$K = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum \frac{(C^T - C^C)^2}{C^T + W}}$$

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n-k} \sum (C^T - C^C)^2}$$

式中,C^C为校正曲线计算值,C^T为标准样品的标准值,

k为回归计算的系数数,n为参加计算的标准样品数,W为误差权重因子,通常设置为0.01。相关系数与国内常用的表述相一致。系数由曲线截距、斜率、干扰系数、经验系数组成。每个元素的工作曲线的K值、RMS、相关系数、相对误差和校正曲线浓度范围参见表7。

2.6 方法检出限

$$\text{检出限计算公式: } L_D = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{R_B}{T_B}}$$

式中,s为方法的灵敏度(cps%),R_B和T_B分别是背景的强度和测量时间。基于检出限与样品有关,为便于比较,本法以美国Micromatter公司的多聚碳酸酯膜为载体的62个单元素标准样品,计算的检出限列于表8。

2.7 方法精密度

将一样品(35号样)在11 h内连续测定10次,用以说明方法的测量精度,将元素在膜上沉积的面密度大于0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的结果列于表9。标准偏差在连续测定过程中数据偶有较大波动,其原因尚待探讨。Cr和Cd含量在检测限3倍左右,故相对标准偏差(RSD)较大。

表7 标准曲线的K值、RMS、相关系数、标准曲线浓度范围和标准样品数

Table 7 K factor, RMS, correlation coefficient, concentration range for components and numbers of standard samples in calibration line

项目	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti
K因子	4.6434	1.9757	7.94	2.9333	0.4699	0.2502	0.6531	0.83	4.8134	0.6179
RMS	11.6403	1.2714	8.3405	18.4205	0.3394	0.3906	1.3817	3.5652	5.8497	0.4243
相关系数	0.9868	0.9954	0.9493	0.9734	0.9981	0.999	0.9911	0.9874	0.8356	0.9996
最小含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	17.79	3.27	0.0277	0.1085	0.0499	0.97	0.084	0.0691	0.3655	0.1109
最大含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	140	4.317	56.74	1.82E+02	14.332	20.93	26.7	52.197	20.768	47.7
标准样品数	11	13	10	10	7	6	9	12	12	11
项目	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Se	As	Zr
K因子	0.0863	0.9161	0.4342	3.76×10^{-4}	0.2486	0.1214	2.0152	0.0424	0.0222	0.0184
RMS	0.0286	0.6208	0.6235	1.20×10^{-4}	0.1022	0.4581	1.7589	0.1791	8.25×10^{-3}	6.12×10^{-3}
相关系数	1	0.9992	0.9988	1	1	0.9998	0.9912	1	0.9935	0.7413
最小含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0	0.0397	0.2053	0	0.0103	43.9	0.0608	0	0	
最大含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	48.7	47.6	48.3	44.9	36.6	46.9	28.01	47	0.1612	0.0216
标准样品数	13	10	13	6	9	7	12	8	6	6
项目	Nb	Mo	Sb	Ag	Cd	Sn	Pb	W	Sc	Ga
K因子	0.022	9.50×10^{-3}	0.0994	0.0237	0.0243	0.0699	1.0936	0.1149	6.98×10^{-4}	0.0127
RMS	7.07×10^{-3}	3.07×10^{-3}	0.0328	7.54×10^{-3}	8.29×10^{-3}	0.0246	0.4257	0.0363	2.21×10^{-4}	4.15×10^{-3}
相关系数	1	1	1	1	1	1	0.9999	1	1	1
最小含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0	0	0	0	4.90×10^{-4}	0	0	0	0	0
最大含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	33.92	29.06	48	45.6	29.96	51.6	53.7	37.67	35.32	32.268
标准样品数	7	7	7	7	11	7	7	7	7	7
项目	Sr	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
K因子	0.0547	0	16.2941	0.0613	0.0623	0	0	0.143	0.1194	0
RMS	0.0194	0	12.1775	0.0206	0.0199	0	0	0.052	0.0473	0
相关系数	1	1	0.8562	1	1	1	1	1	0.1378	1
最小含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	1.25×10^{-3}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
最大含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	34.17	26.98	43.25	36.161	39.916	33.392	34.117	38.14	0.119	33.91
标准样品数	7	1	8	7	7	1	1	7	6	1
项目	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Tl	Th	U
K因子	0.2568	0	0	0	0	0	0	0	0	0.07
RMS	0.0932	0	0	0	0	0	0	0	0	0.0231
相关系数	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
最小含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.0157	0	0	0	0	0	0	0	0	0
最大含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	33.341	35.312	32.476	34.38	28.861	40.24	36.054	36.81	34.57	34.41
标准样品数	7	1	1	1	1	1	1	1	1	6
项目	Pt	Au	Bi	Ge	Br	V	I	Rh	Hf	Pd
K因子	0	0.016	0	0.6856	0.0914	0.1033	0	0	0.049	6.97×10^{-3}
RMS	0	5.20×10^{-3}	0	0.2168	0.0292	0.0407	0	0	0.0176	2.25×10^{-3}
相关系数	1	1	1	1	1	0.4849	1	1	0.3339	0.5331
最小含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0	5.20×10^{-3}	0	0	0	0	0	0	0	0
最大含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	45	42.4	46.8	46.3	16.18	0.124	18.07	41.4	0.0413	6.73
标准样品数	1	2	1	3	8	10	1	1	6	6
项目	Hg	Te	In							
K因子	6.77×10^{-3}	0.9393	0.045							
RMS	2.19×10^{-3}	5.2758	0.0143							
相关系数	0	1	1							
最小含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0	26.98	0							
最大含量/($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	4.9	43.2	49.2							
标准样品数	6	2	7							

表 8 Micromatter 公司的多聚碳酸酯膜为载体单元素标准样品检出限

Table 8 Detection limit of elements using nuclepore polycarbonate aerosol membrane filter of Micromatter

标准样品编号 ^①	元素	含量 ρ_B /($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	检出限 L_D /($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	标准样品编号 ^①	元素	含量 ρ_B /($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)	检出限 L_D /($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)
15526	Na	17.79	1.846	15551	Mo	29.06	0.016
	Cl	26.7	0.011	15553	Pd	47.7	0.016
15527	Mg	45.8	0.342	15552	Rh	41.4	0.016
15528	Al	49.9	0.059	15554	Ag	45.6	0.015
15529	Si	20.9	0.023	15555	Se	21.4	0.012
15530	P	14.332	0.081	15556	Cd	45.6	0.014
15531	S	20	0.132	15557	In	49.2	0.015
	Cu	43.9	0.006	15558	Sn	51.6	0.030
15532	K	23.97	0.012	15559	Sb	48.0	0.031
	Cl	21.73	0.012	15560	Te	43.2	0.031
15533	Ca	24.126	0.005	15561	Ba	36.813	0.047
15534	Sc	35.32	0.014	15562	La	36.161	0.053
15535	Ti	47.7	0.1	15563	Ce	31.916	0.068
15536	V	42.7	0.011	15564	Pr	33.392	0.075
15537	Cr	48.7	0.008	15565	Nd	34.117	0.116
15538	Mn	47.6	0.008	15566	Sm	38.14	0.116
15539	Fe	48.3	0.009	15567	Eu	34.397	0.142
15540	Co	44.9	0.009	15568	Gd	33.91	0.145
15541	Ni	36.6	0.01	15569	Tb	33.341	0.162
15542	Cu	46.9	0.006	15570	Dy	35.312	0.218
15543	Zn	15.6	0.003	15571	Ho	32.476	0.233
15544	Ge	46.3	0.013	15572	Er	34.38	0.282
15545	Se	47.9	0.017	15573	Tm	28.861	0.367
	Cs	26.98	0.034	15574	Yb	40.243	0.486
15546	Br	16.18	0.007	15575	Lu	36.054	0.531
15547	Rb	26.83	0.009	15576	W	37.67	0.03
15548	Sr	34.177	0.038	15577	Pt	45.0	0.023
15549	Y	29	0.199	15578	Au	42.4	0.025
15550	Nb	39.92	0.013	15579	Tl	36.8	0.016
15579	Pb	53.7	0.023	15580	Bi	46.8	0.016
	Th	34.57	0.083	15581	U	34.57	0.091
15581	Zr	0.022	0.016	15582	As	0.161	0.02

① 标准样品编号为 Micromatter 公司的多聚碳酸酯膜为载体单元素标准样品出厂编号。

表 9 方法精密度

Table 9 Precision tests of the method

测定次数	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	ρ_B /($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$)
1	114.2	4.68	70.152	119.3	39.14	15.19	44.47	0.042	10.39	0.501	0.502	23.77	
2	114.5	5.52	70.389	129.0	41.94	16.82	45.54	0.021	10.47	0.524	0.486	23.76	
3	115.0	5.01	75.066	129.3	47.14	19.69	45.58	0.051	9.68	0.500	0.376	23.71	
4	115.1	5.06	76.302	123.0	44.07	17.60	44.89	0.034	10.47	0.497	0.375	23.59	
5	115.0	5.19	73.125	113.3	33.40	16.06	44.37	0.048	10.70	0.525	0.387	23.56	
6	115.2	5.47	74.324	128.8	42.39	18.59	45.03	0.033	10.23	0.522	0.389	23.75	
7	115.3	5.80	73.722	122.8	40.96	17.90	44.67	0.038	9.84	0.512	0.388	23.69	
8	115.2	5.00	73.855	126.7	10.81	19.92	45.25	0.033	10.64	0.500	0.378	23.7	
9	115.4	5.08	70.583	121.7	42.83	18.4	44.55	0.036	9.82	0.515	0.38	23.73	
10	115.3	5.61	69.685	127.3	43.29	19.92	44.91	0.06	10.06	0.512	0.38	23.68	
平均值	115.0	5.24	72.72	124.1	38.60	18.01	44.93	0.04	10.23	0.511	0.404	23.68	
RSD/%	0.33	6.556	3.214	4.16	26.95	9.06	0.95	28.42	3.53	2.122	11.812	0.34	

续表 9

测定次数	Cd	Sn	Sb	Pb	Ga	Sr	Cs	Ba	Nd	Br	As	Zr
1	0.015	0.108	0.158	1.428	0.277	1.988	0.36	29.257	1.16	0.208	0.45	1.114
2	0.025	0.077	0.147	1.383	0.244	2.044	0.295	27.092	0.988	0.205	0.491	1.101
3	0.024	0.079	0.146	1.381	0.263	2.172	0.251	27.624	1.421	0.207	0.49	1.114
4	0.02	0.118	0.153	1.436	0.243	2.144	0.31	27.719	1.257	0.211	0.458	1.094
5	0.017	0.085	0.135	1.38	0.287	2.07	0.29	26.93	1.099	0.21	0.474	1.079
6	0.022	0.125	0.141	1.416	0.288	2.09	0.263	27.183	1.265	0.218	0.482	1.085
7	0.012	0.108	0.17	1.42	0.312	2.112	0.33	27.377	1.262	0.211	0.44	1.06
8	0.016	0.095	0.118	1.416	0.258	2.011	0.317	27.757	1.141	0.221	0.488	1.11
9	0.022	0.117	0.137	1.399	0.294	2.244	0.293	27.31	1.196	0.22	0.461	1.125
10	0.024	0.13	0.191	1.409	0.318	2.093	0.282	27.408	1.299	0.221	0.449	1.114
平均值	0.02	0.104	0.15	1.407	0.279	2.097	0.299	27.566	1.209	0.213	0.468	1.1
RSD/%	23.104	18.355	13.582	1.439	9.403	3.64	10.658	2.364	9.912	2.915	4.043	1.816

3 结语

本工作以玻璃纤维膜收集的 PM₁₀ 大气飘尘为对象,研究了膜空白值对测定 PM₁₀ 大气飘尘的组成的影响。研究结果表明,玻璃纤维滤膜膜的空白值中元素面密度大于 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时,需要使用相同基质膜的标准样;若元素面密度小于 0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 时用其他基质的标准样膜亦可获得可靠结果。对用 HE-P-EDXRF 谱仪测定 PM₁₀ 颗粒物中痕量重元素可能性进行探讨,在使用美国 Micromatter 公司生产的聚碳酸脂膜为载体的单元素标准样品和 Whatman 玻璃纤维滤膜自制标准样品可将测定元素范围扩展到 62 个元素。Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 的检出限 $> 0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Br 和 Rb 的检出限 $< 0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, Sc、Ti、V、Ge、As、Br、Se、Sr、Zr、Mo、Pd、Rh、In、Nb、Ag、Cd、Te、Sb、Sn、Ba、Cs、La、Ce、Pr、Au、Pt、W、Tl、Pb、Bi、Th 和 U 等元素检出限在 0.1 ~ 0.01 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

4 参考文献

- [1] 崔凤辉,王少林,卜赛斌,汪妥璞,黄衍初. 大气飘尘的 X 射线荧光光谱分析 [J]. 环境化学, 1983, 2 (3): 52 ~ 58.
- [2] 陈远盘. XRF 分析空气悬浮微粒中的痕量元素 [J]. 环境化学, 1991, 10 (6): 56 ~ 63.
- [3] 邹海峰, 苏克, 姜桂兰, 肖国拾. 大气颗粒样品主量和痕量元素的直接测定 [J]. 环境化学, 1998, 17 (5): 494 ~ 499.
- [4] 贾春明, 马玉芹, 朱显梅, 孙敬亮. 长春市总悬浮颗粒物元素组分及时空分布规律 [J]. 长春理工大学报, 2005, 28 (4): 116 ~ 119.
- [5] 彭秀红, 倪师军, 张成江, 刘璐, 李光滔, 薛燕妮. 成都市环境
- [6] 赵厚银, 邵尤义, 姚强. 北京市冬季部分住宅区内 PM₁₀ 中化学元素研究 [J]. 环境与健康杂志, 2006, 23 (1): 14 ~ 17.
- [7] 李德禄, 张元勋, 李爱国, 王荫松, 张桂林, 李燕. 冬季上海吴淞地区大气颗粒物 PM₁₀ 的元素主成分分析 [J]. 核技术, 2005, 28 (2): 109 ~ 112.
- [8] 张元勋, 王荫松, 王荫松, 李燕, 张桂林, 张元茂, 郑叶飞, 山祖慈. 上海冬季大气可吸入颗粒物的 PIXE 研究 [J]. 中国环境科学, 2005, 25 (Z1): 1 ~ 5.
- [9] 李晓林, 岳伟生, 刘江峰, 万天敏, 张桂林, 李燕, 黄宇营, 何伟, 华魏. 应用同步辐射微束 X 射线荧光方法测定单个大气 PM_{2.5} 颗粒物 [J]. 理化检验: 化学分册, 2005, 41 (Z1): 26 ~ 27, 31.
- [10] 国家环境保护总局, 空气和废气监测分析方法编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 21, 193 ~ 253.
- [11] Center for Environmental Research Information Office of Research and Development. Compendium Method I. O-3. 3, Determination of metals in ambient particulate matter using X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy [R]. Washington: Environmental Protection Agency, 1999.
- [12] Elike Adriaenssens. Airbone-heavy metals analysis over Belgium [M]. PANalytical Corporation, 2007: 1, 4 ~ 6.
- [13] 郑南, 吉昂, 王河锦, 徐廷婧, 李婷. 北京市冬季霾天气可吸入颗粒物的矿物学研究 [J]. 北京大学学报: 自然科学版, 2009, 45 (5): 825 ~ 836.
- [14] 吉昂, 李国会, 张华. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪应用现状和进展 [J]. 岩矿测试, 2008, 27 (6): 451 ~ 462.
- [15] Vuong T B, Kregsamer P, Markowicz A. Element sensitivity method in XRF analysis of PM₁₀ aerosol filters [J]. Nuclear Science and Technology, 2003, 2 (2): 18 ~ 28.