

汽车尾气颗粒物的 STXM 和 NEXAFS 研究^{*}

杨传俊 郭 智 张祥志 邵仁忠[†] 包良满 李晓林 张桂林 李 燕

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201204)

(2010 年 1 月 11 日收到; 2010 年 1 月 25 日收到修改稿)

为了研究汽车尾气颗粒物的结构和氮的种态, 使用扫描透射 X 射线显微成像 (STXM) 技术研究了桑塔纳 3000 和高尔汽车尾气颗粒物. STXM 表明单颗粒物的粒径为 500 nm, 颗粒物质量分布不均匀, 有中间空洞. 比较汽车尾气颗粒物和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_3 中 N 的 1s X 射线近边吸收精细结构谱 (NEXAFS), 铵盐在 406 eV 有显著的 σ^* 吸收峰, 有肩部结构; 汽车尾气颗粒物和 NaNO_3 中 N 的近边吸收谱在 412 eV 和 418.5 eV 有明显的 σ 吸收峰; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 N 的近边吸收谱在 413.5 eV 和 421.8 eV 更宽的 σ 吸收峰. 硝酸盐是汽车尾气颗粒物中的 N 化学种态的主要存在形式. 在 395—418 eV 能量范围内对桑塔纳 3000 汽车尾气颗粒物进行堆栈扫描, 经过主成分分析和聚类分析, 发现其表层主要为硝酸盐, 内部有少量铵盐.

关键词: 扫描透射 X 射线显微成像, X 射线吸收近边精细结构光谱, 汽车尾气颗粒物

PACC: 0779, 2930, 8670G

1. 引 言

随着第三代同步辐射装置陆续在世界各国的建成, 扫描透射 X 射线显微技术得到了越来越广泛的应用^[1]. STXM (scanning transmission X-ray microscopy) 既可测量高分辨的 X 射线近边吸收精细结构谱 (NEXAFS), 也可以得到空间分辨 30—50 nm 的 X 射线吸收图像, 能有效地把化学分辨和空间分辨结合在一起, 是研究纳米尺度下的结构与功能的有力工具. Braun 等^[2] 利用 NEXAFS 和 X 射线显微成像技术把柴油机动车尾气颗粒物中石墨成分和烃类物质区域区分开来; 柴油机动车尾气颗粒物和木材烟尘的吸收谱有明显差异, 可以用来区分不同的颗粒物排放源. 利用 NEXAFS 发现美国国家标准技术研究所的柴油机动车尾气标准参考物质 (SRM1650) 含有很多石墨化物质^[3], 然而城市大气颗粒物标准物质 (SRM1648) 并不包含较多石墨化的物质. 利用 C 的 1s NEXAFS 研究大气单颗粒物^[4], 发现木材燃烧灰尘中的 COOH/C—OH 含量和干燥年限呈线性关系, 表明木材中水的含量和木材燃烧过程中 COOH 形成有关. Chen^[5] 利用 NEXAFS 研究了过渡金属的氧化物、氮化物、硫化合

物和间隙化合物, 讨论了近边吸收精细结构谱与 d 轨道电子数、自旋状态、配体场分裂、配位数、对称性和晶体结构等化学物束缚环境的关系. 国内研究人员^[6—8] 也利用 NEXAFS 方法来研究材料表面性质和材料缺陷. STXM 正越来越广泛应用于环境、生物和材料领域的研究^[4,9—11]. 汽车尾气是大气环境污染的一个主要来源, 它包含的主要有害物质为一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物、二氧化碳、二氧化硫、碳烟及颗粒物, 还有氨、尿素、氰酸盐等一些热解产物^[12,13]. 汽车尾气可以造成很多心肺疾病, 尤其对儿童危害更大^[14—16]. 国内对汽车尾气颗粒物中挥发性有机物、多环芳烃还有微量金属元素含量和微米结构分布开展了很多研究工作^[17—19]. 采用扫描电镜和透射电镜可以看到颗粒物的结构^[20,21] 和元素成分, 但是很难同时确定不同化学种态在颗粒物内部的分布. 国外 STXM 研究主要集中在对碳有机物状态及分布特征方面研究. 然而汽车尾气颗粒物包含一定量的氮氧化物和氮有机物, 采用电镜等研究手段难以同时确定其化学种态和结构分布信息. 本文采用 NEXAFS (near edge X-ray absorption fine structure) 分析了桑塔纳 3000 和高尔汽车尾气 $\text{PM}_{2.5}$ 颗粒物中氮元素结合状态信息, 运用 STXM 技术同时确定颗粒物中的氮的种态及其亚微米结构分布

^{*} 中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (批准号: KJ951-A1-001), 上海市基础研究重点项目 (批准号: 08JC1422600) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: tairenzhong@sinap.ac.cn

特征.

2. 实 验

本次实验在上海同步辐射装置(SSRF)的软X射线谱学显微线站进行,储存环电子能量3.5 GeV,自然水平发射度 $3.9 \text{ nm}\cdot\text{rad}$,流强200—300 mA.软X射线谱学显微光束线站,线站装置见示意图1.储存环电子经插入件波荡器引出,X射线经过变包含角平面光栅单色器单色化后由波带片聚焦到样品上,然后由快速正比探测器探测透射光子.光子能量范围:250—2000 eV;能量分辨率($E/\Delta E$) ≥ 2500 ;空间分辨率 $\leq 50 \text{ nm}$;光子通量 10^6 — 10^9 (photons/s).样品室压强约为 10^{-6} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa}$),样品架可以三维移动,还可以绕垂直轴转

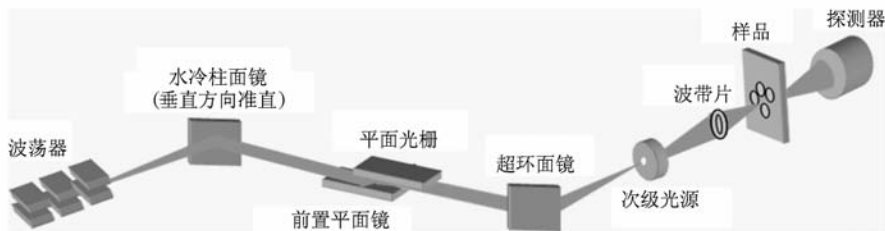


图1 软X射线谱学显微光束线站示意图

3. 结果和讨论

桑塔纳3000汽车尾气颗粒物附着在100 nm厚的 Si_3N_4 薄片,调节样品至聚焦面,使用能量401 eV的X射线进行STXM成像.图2(a)是步长50 nm、

动.样品为桑塔纳3000和高尔汽车尾气颗粒物 $\text{PM}_{2.5}$,标准参考物质为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_3 .实验流强150—210 mA,以0.1 eV的步长扫描记录了N的K边NEXAFS谱.

汽车尾气样品采集在上海内燃机研究所的标准实验台架上进行,采样时汽车在标准实验台架上处于全速状态下($5500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,所用汽油为93#汽油),用铜管将尾气从排气管引出,接冷凝器、水气分离器后导入一密封箱内,通过已校正的大流量空气采样器(CYQ 26型)收集颗粒物于 $200 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 玻璃纤维滤膜上.

把颗粒物撒在带有20 nm厚碳膜的铜网上,在光学显微镜下观察颗粒物的分布,选择颗粒物离散分布的区域,在照片上加以标记.对于氮吸收边,选择粒径在 $1 \mu\text{m}$ 左右的颗粒物进行STXM研究.

扫描范围 $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ 的颗粒物的STXM图像.离散的汽车尾气颗粒物粒径500 nm左右,呈中空圆形结构.根据图像光通量的大小,发现颗粒物质量分布不均匀,边缘部分质量较高,X射线透过率为75%,中心部分质量偏少,X射线透过率为90%.此外,还存在团聚在一起呈链状的颗粒物,粒径 $2 \mu\text{m}$

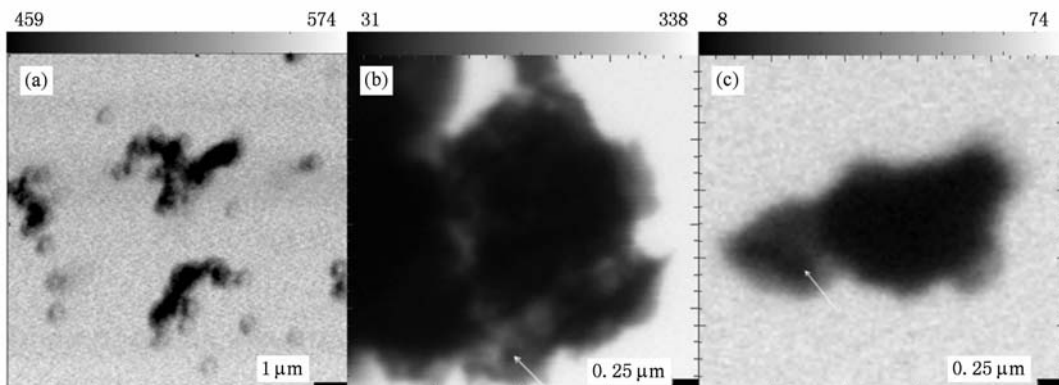


图2 401 eV汽车尾气颗粒物的扫描透射X射线显微图像 (a)桑塔纳3000汽车尾气颗粒物, $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$,步长50 nm, Si_3N_4 膜;(b)桑塔纳3000汽车尾气颗粒物, $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$,步长30 nm,C膜;(c)高尔汽车尾气颗粒物, $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$,步长30 nm,C膜

左右. 为了减小衬底背景干扰, 让汽车尾气颗粒物附着在带有 20 nm 厚碳膜的铜网上, 采用 30 nm 步长扫描汽车颗粒物. STXM 图 2(b) 表明许多小颗粒物团聚在一起构成大的颗粒物, 小颗粒物内部分布不均匀, 有些部位 X 射线透过率为 50%, 有些部位 X 射线透过率为 90%. 颗粒物表层 X 射线透过率为 90%. 同时由图 2(c) 可以看到高尔汽车尾气颗粒物同样也是质量分布不均匀的, 中心有些部分 X 射线透过率为 50%, 有些部分 X 射线透过率为 30%. 颗粒物表层 X 射线透过率为 90%. 更精细的结构需要进一步进行三维成像研究, 对于 N 的 K 边进行软 X 射线透射成像, 适合研究粒径小于 1 μm 的汽车尾气颗粒物. 选定单个的颗粒物(图 2(b)(c) 中箭头位置所示), 测量了桑塔纳 3000 和高尔汽车尾气颗粒物及参考物质中 N 的 K 边近边吸收谱.

图 3 为 0.1 eV 能量步长测量的桑塔纳 3000 和高尔汽车尾气颗粒物和参考物质 NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 N 近边吸收谱, 还显示了 Leinweber 等^[22] 测量的 KNO_3 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 近边吸收谱. 图 4 为利用 Iffffit 软件对参考物质 NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 N 近边吸收谱解析结果. 由图可见, 所有的 N 的 K 边近边吸收谱表现出相近的结构特征: 在 398—403 eV 能量范围内, 有明显的 k 壳层电子向分子轨道的跃迁 $1s \rightarrow \pi^*$; 在 403—408 eV 能量范围内, 有明显的 $1s \rightarrow \sigma^*$ 跃迁; 在 >408 eV 能量范围内, 有较弱的 $1s \rightarrow \sigma$ 跃迁. NaNO_3 在 401.7 eV 存在更强的 π^* 吸收峰; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在 406 eV 有宽的 σ^* 吸收峰, 峰宽是 NaNO_3 的 2 倍; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 σ 吸收峰峰宽是 NaNO_3 的 1.5 倍. 与 Leinweber 等测量的氮化合物近

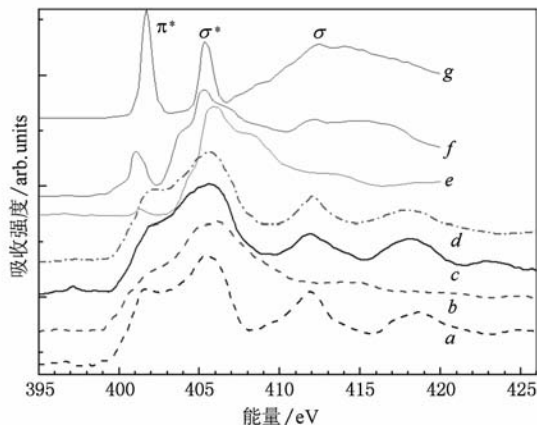


图 3 氮的 X 射线近边吸收谱 a. NaNO_3 ; b. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; c. 桑塔纳 3000 汽车尾气颗粒物; d. 高尔汽车尾气颗粒物; e. KNO_3 ; f. NH_4NO_3 ; g. $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; e—g 是由 Leinweber 等^[22] 测量的

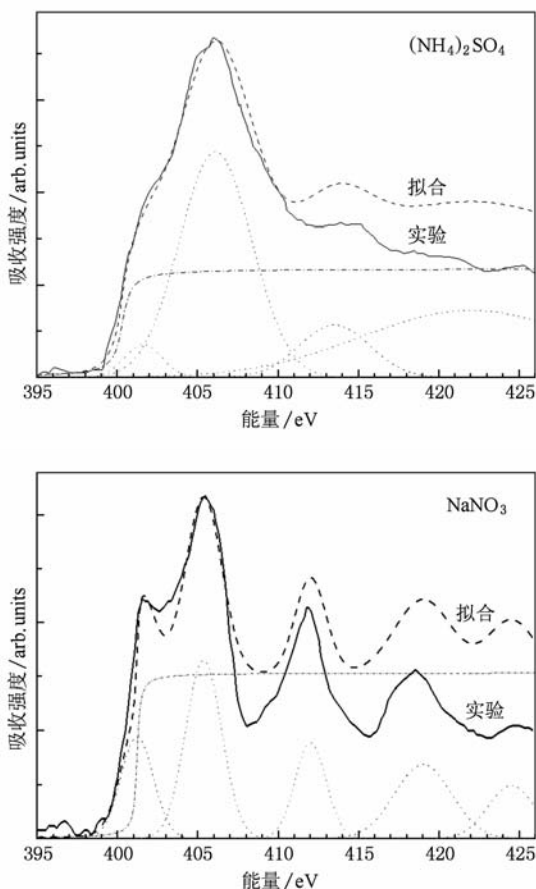


图 4 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_3 中氮的 X 射线近边吸收谱和拟合结果

边吸收谱比较, 硝酸盐和铵盐吸收谱在 400—410 eV 能量之间存在较大差异. 铵盐的 σ^* 吸收峰更宽并存在明显的肩部结构; 铵盐的 σ 吸收峰也比硝酸盐的吸收峰宽. 在 412 eV 和 418.9 eV 汽车尾气颗粒物和硝酸盐的吸收谱有明显的 σ 吸收峰, 而在 413.5 eV 和 421.8 eV 铵盐的吸收谱有很弱的 σ 吸收峰. 汽车尾气颗粒物 σ^* 吸收峰不存在明显的肩部结构. 采用 NaNO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 N 的近边吸收谱线性叠加拟合汽车尾气颗粒物的中 N 的近边吸收谱, NaNO_3 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对桑塔纳 3000 汽车尾气颗粒物中 N 的贡献率分别为 70% 和 28%, 对高尔汽车尾气颗粒物中 N 的贡献率分别为 71% 和 27%. 本次实验结果和 Török 等^[23] 使用全反射 X 射线荧光近边吸收谱 (TXRF-NEXAFS) 测量的 Si 片上的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_3 中 N 的近边谱相似, 存在显著的 π^* 吸收峰. 在 397 eV 和 399.7 eV 汽车尾气颗粒物有很小的 π^* 吸收峰, 表明颗粒物中含有其它的氮化合物和氮有机化合物, 与 Leinweber 等^[22],

Jeong 等^[24]测量的氮有机物和 NO_x 中 N 的吸收谱有相近的吸收峰. Török 等^[23]研究布达佩斯城市大气颗粒物, 氨根离子和硝酸根离子对氮的 K 边近边吸收谱贡献率分别为 30% 和 70%, 硝酸盐是城市大气颗粒物中氮的主要存在形式, 而汽车尾气是城市大气颗粒物污染一个主要来源. 实验结果表明, 汽车尾气颗粒物的 N 的近边吸收谱与硝酸盐的近边吸收谱有相似的结构特征, 硝酸盐的近边吸收谱对汽车尾气颗粒物的近边吸收谱贡献也较大, 因此, 硝酸盐为汽车尾气颗粒物主要的氮的存在形态, 还有铵盐和其它少量的氮有机物. 由于有机物复杂多样化的结构, 还需要研究更多的氮有机化合物标准参考物质的 NEXAFS 谱.

对图 5 右上角中的桑塔纳 3000 汽车尾气颗粒物, 选定 $2.4 \mu\text{m} \times 2.4 \mu\text{m}$ 的范围, 以 50 nm 步长、2 ms 测量时间进行堆栈扫描图像. 在 394—411 eV 能量范围内, 以 0.12 eV 步长扫描颗粒物; 在 411—

418 eV 能量范围内, 以 0.2 eV 步长扫描颗粒物; 通过变能量的堆栈扫描, 记录了颗粒物不同部分对 X 射线的吸收结果. 然后对每个点吸收变化进行主成分分析和聚类分析, 结果表明主要有 5 种成分, 5 种成分的分布图为对图 5 右下角所示, 它们的吸收谱见图 5 左侧. 第 1, 2 成分吸收谱相近, 对应汽车尾气颗粒物的内部区域, 第 1 成分为颗粒物核心; 第 5 成分对应尾气颗粒物的表层区域; 第 4 成分中间层介于尾气颗粒物内部和表层之间过渡区域; 第 3 成分为外界背景区域. 表层吸收谱和内部吸收谱差异明显, 表层在在 401.5 eV 存在明显的 π^* 吸收峰, 在 406 eV 有较明显的 σ^* 吸收峰, 表层的吸收谱结构与硝酸盐的吸收谱更接近, 体现硝酸盐的特征. 内部有着更宽的 σ^* 吸收峰, 存在肩部结构, 与铵盐的吸收谱特征相近. 中间层体现过渡特征, 硝酸盐和铵盐的吸收谱特征都有体现.

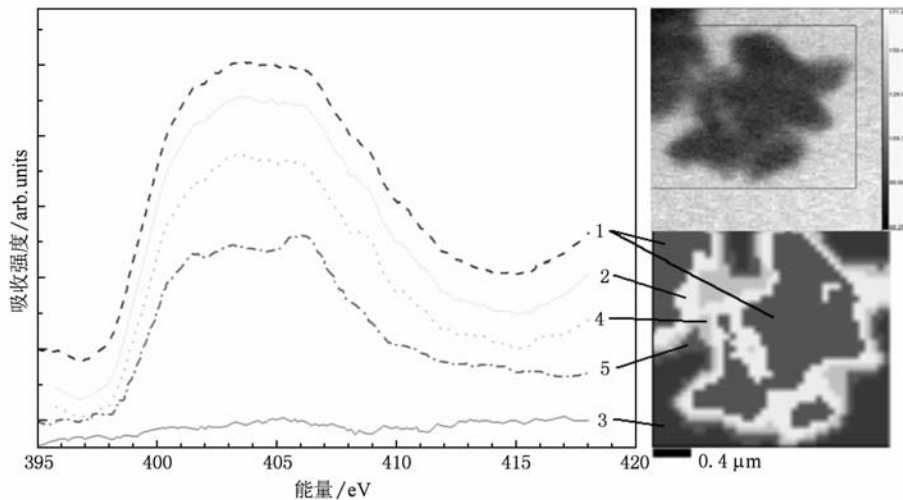


图 5 对桑塔纳 3000 汽车尾气颗粒物选定区域进行堆栈扫描, 主成分分析和聚类分析得到 5 种成分分布图象和氮边 X 射线近边吸收谱

4. 结 论

通过 STXM 分析汽车尾气颗粒物, 发现存在很多粒径约 500 nm 的单颗粒物, 颗粒物的质量分布不均匀, 有的颗粒物中间有空洞, 更精细的结构要进一步进行三维 CT 分析. 汽车尾气颗粒物、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NaNO_3 的中 N 的 NEXAFS 谱在 401.7 eV 存在差异较大的 π^* 吸收峰; 在 406 eV 有显著的 σ^* 吸收

峰, 铵盐有肩部结构. 汽车尾气颗粒物和 NaNO_3 中 N 的近边谱在 412 eV 和 418.5 eV 有明显的 σ 吸收峰, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中 N 的近边谱在 413.5 eV 和 421.8 eV 更宽的 σ 吸收峰. 硝酸盐是汽车尾气颗粒物中的 N 化学种态的主要存在形式. 桑塔纳 3000 汽车尾气颗粒物表层主要为硝酸盐, 内部有少量铵盐, 还有中间过渡层. 还需要研究更多的标准参考物质来确定汽车尾气颗粒物中复杂多样的有机氮化合物.

- [1] Stöhr J 1996 *NEXAFS spectroscopy*. Springer 1
- [2] Braun A, Shah N, Huggins F, Huffman G, Wirick S, Jacobsen C, Kelly K, Sarofim A 2004 *Fuel* **83** 997
- [3] Braun A, Mun B, Huggins F, Huffman G 2007 *Environ. Sci. Technol* **41** 173
- [4] Braun A 2005 *J. Environ. Monit.* **7** 1059
- [5] Chen J 1997 *Surface Science Reports* **30** 1
- [6] Tang Y H, Lin L W, Guo C 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4197 (in Chinese) [唐元洪、林良武、郭池 2006 物理学报 **55** 4197]
- [7] Fang C Y, Zhang X S, Tang J C, Sui H, Xu Y B, Xu S H, Pang H B, Xu P S 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 122 (in Chinese) [范朝阳、张训生、唐景昌、隋华、徐亚伯、徐世红、潘海斌、徐彭寿 1997 物理学报 **46** 122]
- [8] Wu T Q, Tang J C, Zhu P, Li H Y 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5837 (in Chinese) [吴太权、唐景昌、朱萍、李海洋 2005 物理学报 **54** 5837]
- [9] Brandes J A, Cody G D, Rumble D, Haberstroh P, Wirick S, Gelinas Y 2008 *Carbon* **46** 1424
- [10] Braun A, Huggins F, Kubátová A, Wirick S, Maricq M, Mun B, McDonald J, Kelly K, Shah N, Huffman G 2007 *Environ. Sci. Technol* **42** 374
- [11] Hitchcock A, Morin C, Li L, Brash J, Scholl A, Doran A 2004 *Microsc. Microanal.* **10** 1050
- [12] Sluder C, Storey J, Lewis S, Lewis L 2005 *SAE Technical Paper* **1** 1
- [13] Matti Maricq M 2007 *J. Aerosol Sci* **38** 1079
- [14] Wichmann H 2007 *Inhalation Toxicol.* **19** 241
- [15] Nicolai T, Carr D, Weiland S, Duhme H, Von Ehrenstein O, Wagner C, Von Mutius E 2003 *Eur. Respir. J.* **21** 956
- [16] Van Vliet P, Knape M, de Hartog J, Janssen N, Harssema H, Brunekreef B 1997 *Environ. Res.* **74** 122
- [17] Zeng F G 2002 *Journal of The Central University for Nationalities (Natural Sciences Edition)* **2** 137 (in Chinese) [曾凡刚 2002 中央民族大学学报(自然科学版) **2** 137]
- [18] Jiang D, Qiu Z J, Lu R R, Qiu H Y, Zhu J Q, Li X L 2002 *Nucl. Sci. Tech.* **13** 57
- [19] Cheng P, Chu Y N, Zhang W J, Patrik S, David S 2004 *Chin. J. Anal. Chem.* **32** 113 (in Chinese) [程平、储焰南、张为俊、Patrik S、David S 2004 分析化学 **32** 113]
- [20] Dou L X, Shen J N, Li Y D, Cheng K Y, Wang W L, Liu B T 2007 *Vehicle Engine* **2** 65 (in Chinese) [豆立新、沈健、李永丹、程魁玉、王务林、刘伯谭 2007 车用发动机 **2** 65]
- [21] Yang S S, Shao L Y 2007 *Acta Sci. Circumst.* **27** 185 (in Chinese) [杨书申、邵龙义 2007 环境科学学报 **27** 185]
- [22] Leinweber P, Kruse J, Walley F, Gillespie A, Eckhardt K, Blyth R, Regier T 2007 *J. Synchrotron Radiat.* **14** 500
- [23] Török S, Osan J, Beckhoff B, Ulm G 2004 *Powder Diffr.* **19** 81
- [24] Jeong H, Kim C 2007 *Bull. Korean Chem. Soc.* **28** 413

Research on automobile exhaust particles by STXM and NEXAFS^{*}

Yang Chuan-Jun Guo Zhi Zhang Xiang-Zhi Tai Ren-Zhong[†] Bao Liang-Man
Li Xiao-Ling Zhang Gui-Lin Li Yan

(*Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China*)

(Received 11 January 2010; revised manuscript received 25 January 2010)

Abstract

In order to understand the structures of automobile exhaust particles and the components of nitrogen inside them, automobile exhaust particles from Santana 3000 and Golcars are investigated with scanning transmission X-ray microscopy (STXM) and the near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra. The results of STXM show that single particulate has a size of 500 nm and a nonuniform mass distribution with an empty hole inside it. Compared with the NEXAFS spectra, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and NaNO_3 spectra show many different σ^* resonances at 406 eV, the spectrum of ammonium has a shoulder structure. NaNO_3 and automobile exhaust particles show significant σ resonances at 412 eV and 418.5 eV. However, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ shows wider σ resonances 413.5 eV and 421.8 eV. Nitrates are main chemical species of nitrogen in automobile exhaust particles. In an energy range from 395 eV to 418 eV, Santana 3000 automobile exhaust particles are stack scanned. The principal component analysis and cluster analysis indicate that there exist nitrates in surface layer and minor ammonium inside it.

Keywords: scanning transmission X-ray microscopy, near edge X-ray absorption fine structure, automobile exhaust particle

PACC: 0779, 2930, 8670G

^{*} Project supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. KJX2-YW-N38), the Special Foundation for Major Basic Research Program of Shanghai, China (Grant No. 08JC1422600).

[†] Corresponding author. E-mail: tairenzhong@sinap.ac.cn