

北京大气悬浮颗粒物中硫的化学状态

姜兆春 汪安璞

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

用X射线光电子能谱技术测定了北京大气悬浮颗粒物中硫的化学状态。在北京几个典型地区采集的样品中,鉴别出六种不同化学状态的硫化合物,它们是 SO_3 、 SO_4^{2-} 、 SO_2 、 SO_3^{2-} 、 S^0 和 S^{2-} 。大多数情况下主要的硫污染物是 SO_4^{2-} ,但是,也有不少数量的其它化学状态的硫化合物。讨论了季节变化和地区差异。

一、前 言

煤、石油等燃料燃烧产生的污染物大量排入大气是大气污染的直接来源。我国现阶段用煤作为工业和民用的主要能源。燃煤排放的含硫化合物是当前引起我国大气污染的重要内容^[1],是人们十分关注和特别感兴趣的空气污染问题之一。

大气中的悬浮硫酸盐颗粒物对降低能见度有重要作用,而可吸入部分的含硫颗粒物(特别是小于2微米的颗粒物)对人体健康有直接影响。目前,我们研究大气悬浮颗粒物上的含硫污染物时,大多测定硫酸盐的含量或是总硫量^[2-3],因为人们通常认为大气中二氧化硫的反应产物是形成悬浮的硫酸盐。然而,大气悬浮颗粒物对人体的危害以及它们在大气中的化学转化,与其表面的元素浓度和存在的化学状态有密切关系。只是测定悬浮颗粒物上的总硫量或硫酸盐含量,还不能完全地反映出硫的污染状况。因此,为研究大气中含硫化合物的化学行为和转化机制,判明它们的污染状况,都需要对悬浮颗粒物上硫存在的化学状态有所了解。X射线光电子能谱(ESCA)技术是测定元素化学状态的有效方法之一。

Novakov 和 Craig等^[4]对环境气溶胶中硫的化学状态进行了比较系统的研究,他们用ESCA鉴别出在气溶胶样品上有硫的七种不同化学状态,即 SO_3 、 SO_4^{2-} 、 SO_2 、 SO_3^{2-} 、 S^0 和两种还原态的硫化物 S^{2-} ,其中硫酸盐是主要的,还原态的硫有时具有与硫酸盐差不多的浓度。我们^[5]曾用ESCA测定了家用蜂窝煤炉烟尘及燃煤电厂飞灰上硫的化学状态,鉴别出上燃蜂窝煤炉烟尘中主要是硫酸盐和三氧化硫,也有二氧化硫,下燃时是二氧化硫和亚硫酸盐占优势,硫酸盐的数量也不少;在电厂飞灰上除有硫酸盐外,还有亚硫酸盐和二氧化硫。本文用ESCA测定北京地区大气悬浮颗粒物中硫的化学状态。在北京几个典型地区采集样品,鉴别各地区大气悬浮颗粒物上硫化合物的存在状态及其季节变化和地区差异。

二、实 验 技 术

X射线光电子能谱(简称XPS或ESCA)是近年来迅速发展的一种研究固体表面(深度数十埃范围)化学特征的分析技术。当原子处于不同的氧化态或处于不同的化学环境中时,由于价电子分布的变化,使原子内层电子的结合能发生微小的改变(化学位移),ESCA正是利用电子结合能的化学位移效应测定元素的化学状态,是测定大气悬浮颗粒物上硫的化学状态的有效方法。

样品: 选择北京几个典型地区,即首都钢铁公司、北京焦化厂(工业区);北辛安(工业居民区);东单路口(交通区);中关村、环境化学所(科研居民区);怀柔水库(洁净区)作为采样点。用自制采样器(空气流量15立方米/小时,直径10厘米的圆形滤膜)和日本柴田化学器械公司的大容量采样器(空气流量60立方米/小时,25×20厘米方形滤膜),将颗粒物样品收集在国产一号测尘滤膜(有机滤膜)上。除进行其它化学组分分析^[3]外,我们用ESCA分析了1980年2月26日至3月4日(采暖期)和1980年9月8日至9月13日(非采暖期)采集的样品,每个样品连续四小时采样。

分析方法: 使用英国KRATOS公司生产的AEI ES300型电子能谱仪。MgK α -X射线源激发样品,在 10^{-8} Torr真空度下直接测量收集在滤膜上颗粒物中S(2p)电子的高分辨谱。用人们通常采用的C(1s)电子结合能(285eV)校正因样品荷电效应引起的能谱位置的移动。与几种已知硫化化合物的S(2p)电子结合能进行比较,确定样品中硫的化学状态。一些硫化化合物的电子结合能值列于表1。

表1 S(2p)电子结合能(eV)

化 合 物	Na ₂ SO ₄	(NH ₄) ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₃	SO ₂	S (元素硫)	ZnS
S(2p) 结合能	168.9 ⁽⁶⁾ 169.0±0.3 ⁽⁴⁾ 169.2±0.3*	168.9±0.2 ⁽⁷⁾ 168.9±0.3*	166.7 ⁽⁶⁾ 167.0±0.3 ⁽⁴⁾ 167.0±0.3 ⁽⁷⁾ 167.4±0.3*	168.3 ⁽⁶⁾	164.2 ⁽⁶⁾ 163.0±0.3 ⁽⁷⁾ 163.9±0.3*	162.2±0.3 ⁽⁴⁾ 162.6±0.3*
化学状态	SO ₄ ²⁻	SO ₄ ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₂	S ⁰	S ²⁻
体 系	MgO+SO ₂ ⁽⁴⁾			CaO+SO ₂ ⁽⁷⁾		
S(2p) 结合能	169.7±0.2	171.0±0.3	167.9±0.3	169.5±0.3		167.7±0.3
化学状态	SO ₄ ²⁻	SO ₃	SO ₂	SO ₄ ²⁻		SO ₂

* 本工作

三、结 果 和 讨 论

图1和图2分别表示1980年采暖期和1980年非采暖期在北京几个典型地区采集样品的S(2p)电子能谱图。各谱图复杂程度不同,但都表明在颗粒物上存在不同氧化态硫的混合物,而且大多是以硫酸盐为主要的硫污染物。

谱I是作为清洁对照点的怀柔水库样品,谱峰是容易识别的,只有高氧化态的硫化物,它们是SO₄²⁻(峰A)、SO₃(峰B)和SO₃²⁻(峰D)。在科研、居民区样品中,谱II(环境化学

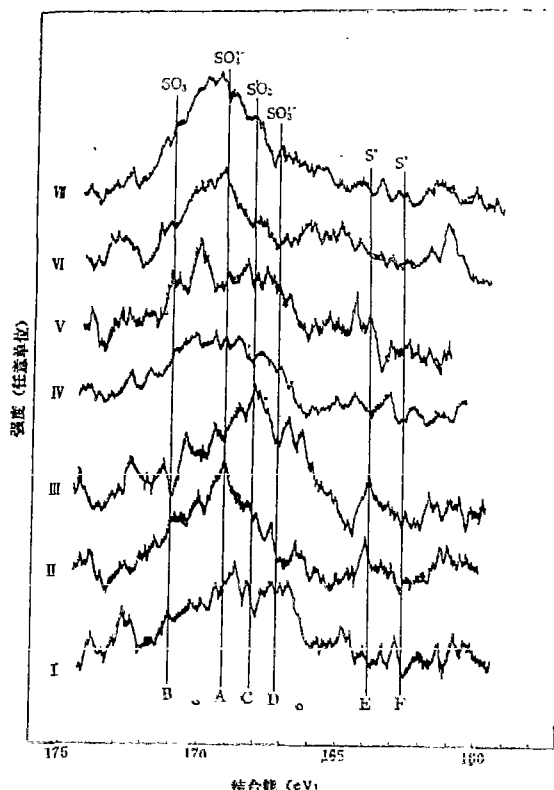


图 1 北京大气颗粒物S(2p)电子谱(采暖期)

I. 怀柔水库; II. 环化所; III. 中关村; IV. 东单; V. 首钢; VI. 北辛安; VII. 北京焦化厂

优势,也明显存在 SO_3 、 SO_2 或 SO_3^{2-} ,这些地区在非采暖期都有还原态硫。

从图 1 和图 2 的比较中我们可以看到,在S(2p)电子谱的高结合能区,非采暖期 SO_4^{2-} 峰值十分突出,占有明显的优势;而采暖期 SO_4^{2-} 峰值相对而言大多比较平缓,其它化学状态的硫化物具有与 SO_4^{2-} 数值可比较的含量。我们推断,这可能是由于夏秋季的气温和相对湿度较高,日照较长,更有利于二氧化硫在光化学反应下转化为 SO_4^{2-} 。采暖期虽然工业和民用耗煤量大大增加,大气中二氧化硫的浓度大约是非采暖期的四倍(北京市环境监测中心数据),但是,冬春季阳光辐照时间短而弱,干寒的条件不利于大气中二氧化硫向 SO_4^{2-} 的转化。这可能是造成非采暖期 SO_4^{2-} 相对于其它硫化物具有更大比例的原因。这种情况说明夏秋季比冬春大气中二氧化硫转化为 SO_4^{2-} 的速率可能要高得多*。此外,从图中还可以看出, SO_4^{2-} 相对含量的变化在工业区不如非工业区表现那样明显,并且工业区其他各种不同化学状态的硫化物的相对变化亦较小,这可能表明工业区的污染相对稳定,受季节变化的影响较小。

从谱 I—VII 还可以看到一个十分有趣的现象,除怀柔水库样品外,其余各个地区的样

所)采暖期有 SO_4^{2-} 、 SO_3 和(4+)价的硫化物(SO_2 或 SO_3^{2-}),似乎也有 S^0 ; 非采暖期除有 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 外,尚有还原态的硫化物 S^{2-} (峰F),也可能有少许 S^0 (峰E)。谱 III(中关村)采暖期以 SO_2 (峰C)和 SO_3^{2-} 为主, SO_4^{2-} 的含量也不少,可能还有 S^0 ; 非采暖期在高氧化态中基本上都是 SO_4^{2-} , 存在与 SO_4^{2-} 相比数量差不多的还原态硫,很宽的谱峰表明不只有一种 S^{2-} , 可能还有 S^0 。东单交通路口(谱IV)采暖期存在(6+)价氧化态(SO_3 和 SO_3^{2-})和(4+)价氧化态(SO_2 和 SO_3^{2-})的硫化物; 非采暖期则有 SO_4^{2-} 、 SO_3 和少量 SO_3^{2-} , 还有较多数量的还原态硫化物 S^{2-} 和 S^0 。工业区样品(谱V—首都钢铁厂、谱VI—北辛安、谱VII—北京焦化厂): 在谱V中,(4+)价氧化态和(6+)价氧化态的硫化物含量差不多;但在非采暖期, SO_4^{2-} 相对有更高的含量,同时存在还原态的 S^{2-} , 在采暖期可能有 S^0 ; 谱VI和谱VII中 SO_4^{2-} 占极大

* 根据我国气候资料,北京冬夏季日照时数、相对湿度和气温的平均值(十年)

冬季(12—2月)	气温($^{\circ}\text{C}$)	日照时数(小时)	相对湿度(%)
	0—-12	180—220	50
夏季(6—9月)	30—22	240—280	70—80

品中,在非采暖期都存在有一定数量的还原态硫,而在采暖期时还原态硫的存在并不十分明显。从各类典型地区代表的广大地域来看,谱图中反映的在非采暖期时颗粒物上存在较多数量的还原态硫,可能并非完全由工业污染造成,有些还原态硫可能是由于自然条件形成的天然来源。当然这种情况尚须进行更多的观测来加以研究。值得指出的是中关村(谱Ⅱ)采暖期的结果与通常使用的家用下燃蜂窝煤炉排放烟尘的结果⁽⁵⁾十分相似。图3是中关村大气颗粒物与煤炉烟尘中S(2p)电子谱的比较。中关村人口比较稠密,是一个科研、居民区,采暖期时许多家庭使用小煤炉作炊用和供热取暖,也混有小茶炉和采暖锅炉,因而有大量燃煤烟尘在低空排放出来,直接来自这类污染源的一次排放物可能起着主要作用,这种情况与其它几个地区有些不同,因此,两

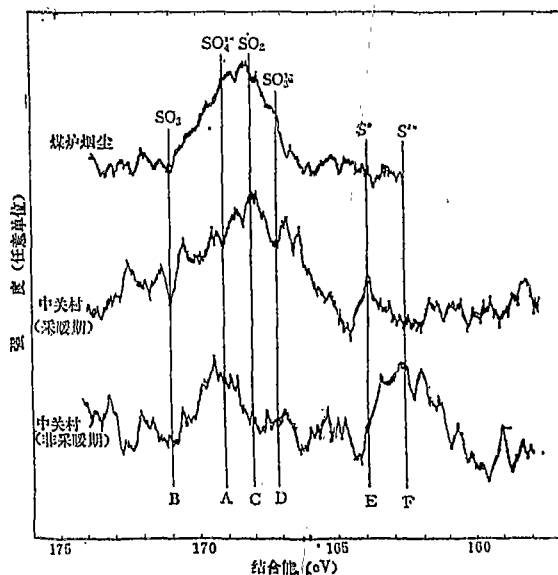


图3 中关村大气颗粒物与煤炉烟尘S(2p)电子谱的比较

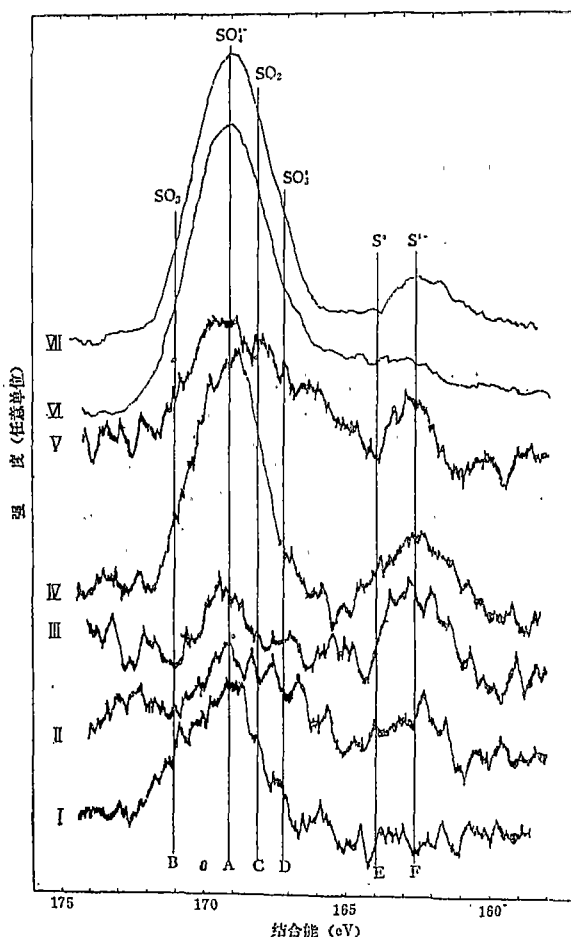


图2 北京大气颗粒物S(2p)电子谱(非采暖期)

I. 怀柔水库; II. 环化所; III. 中关村; IV. 东单;
V. 首钢; VI. 北辛安; VII. 北京焦化厂

者的相似可能并非偶然。

四、结 论

用X射线光电子能谱技术测定了北京几个典型地区大气悬浮颗粒物中硫的化学状态。在1980年9月非采暖期的样品上鉴定出六种不同化学状态的硫化合物,它们是 SO_3 、 SO_4^{2-} 、 SO_2 、 SO_3^- 、 S^0 和 S^{2-} ;在1980年2、3月采暖期的样品上只有 SO_3 、 SO_4^{2-} 、 SO_2 和 SO_3^- ,还原态硫的存

在并不十分明显。其中,在大多数情况下, SO_4^{2-} 是主要的硫污染物,其它化学状态的硫化物也占有不少的数量。这种情况可能反映出大气中含硫化合物的形成与转化的复杂过程,反映了在不同时期(采暖期和非采暖期)二氧化硫转化为其它硫化物的机制与条件的不同,同时也表明含硫污染物对大气的不同污染状况。因为不同化学状态硫化物对人体健康和对环境的影响是不同的,应该分别测定大气悬浮颗粒物上存在的硫酸盐和其它非硫酸盐的含硫污染物。

(1982年1月12日收到)

参 考 文 献

- (1) 汪安璞等,北京地区大气飘尘的化学特性,环境科学学报,1, 3, 220, (1981).
- (2) 沈济等,热解2-氨基吡啶硫酸盐法测定大气飘尘的硫酸盐,待发表(1980).
- (3) 黄衍初,王庆广,大气飘尘中若干元素的X射线荧光分析,待发表(1980).
- (4) N. L. Craig et al., Atmospheric Environment, 8, 15—21 (1974).
- (5) 姜兆春,沈迪新,用X射线光电子能谱测定烟尘中硫的化学状态,环境科学学报,1, 3, 270 (1981)
- (6) B. J. Lindberg et al., Physica Scripta, 1, 286—298 (1970).
- (7) E. Barbaray et al., Atmospheric Environment, 11, 351—356 (1977).