

文章编号: 0253-2239(2010)05-1527-04

# X 射线微会聚透镜在大气颗粒物源解析中的应用

滕玥鹏 孙天希 刘志国 刘 辉 杨 科

(北京师范大学核科学与技术学院, 北京 100875)

**摘要** 为了在实验室中对大气颗粒物进行源解析,建立了基于毛细管 X 射线微会聚透镜和实验室 X 射线光源的 X 射线荧光(XRF)谱仪。谱仪中所使用的毛细管 X 射线微会聚透镜的焦斑处功率密度增益为 450,透镜焦斑大小为 205  $\mu\text{m}$ 。在 X 光源电压和电流分别为 35 kV 和 70 mA 的条件下,利用该谱仪对粒径为 1~2  $\mu\text{m}$  的大气颗粒物源样品和受体样品进行了 X 射线荧光定量分析。利用化学质量平衡(CMB)模型对大气颗粒物样品进行了源解析,解析结果表明汽车尾气和建筑扬尘为受体样品的主要污染源,源解析结果较为理想。实验结果表明,毛细管 X 射线微会聚透镜在大气颗粒物源解析中具有潜在的应用价值。

**关键词** X 射线光学; X 射线荧光定量分析; 大气颗粒物源解析; 毛细管 X 射线微会聚透镜; 化学质量平衡模型

中图分类号 O434.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103005.1527

## Application of Slightly Focusing X-Ray Lens in Source Apportionment of Aerosol Particles

Teng Yuepeng Sun Tianxi Liu Zhiguo Liu Hui Yang Ke

(College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, Beijing 100875, China)

**Abstract** To conduct source apportionment of aerosol particles in the laboratory, we established an X-ray fluorescence (XRF) spectrometer based on polycapillary slightly focusing X-ray lens (PSFXRL) and laboratory X-ray source. The gain of power density of the PSFXRL used in the spectrometer was 450, and the focal spot size of the PSFXRL was 205  $\mu\text{m}$ . The samples of receptors and sources with diameter of 1~2  $\mu\text{m}$  were quantitatively analyzed by the XRF when the working voltage and current of X-ray source were 35 kV and 70 mA. On this basis, the chemical mass balance (CMB) model was employed to apportion source contribution and the source apportionment results indicated that the main pollution source of samples for receptor were vehicle exhaust and cement dust. The source apportionment results were ideal. The experimental results show the PSFXRL has potential application in source apportionment of aerosol particles.

**Key words** X-ray optics; X-ray fluorescence quantitative analysis; source apportionment of aerosol particles; polycapillary slightly focusing X-ray lens (PSFXRL); chemical mass balance (CMB) model

## 1 引 言

大气颗粒物对环境 and 人类健康产生了重要影响,受到人们高度重视<sup>[1~4]</sup>。目前,我国大部分城市空气污染都较为严重,大气颗粒物是造成城市空气污染的

主要因素。对大气颗粒物进行源解析,可以得到各污染源对大气颗粒物的贡献率,对于大气颗粒物污染的治理具有重要意义。对大气颗粒物进行源解析主要有化学质量平衡(CMB)模型、正定矩阵分解(PMF)和

收稿日期: 2009-05-20; 收到修改稿日期: 2009-07-07

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目基金(108125)、应用光学北京市重点实验室建设项目基金(JD100270543)、北京市自然科学基金(1092013)和高等学校博士学科点专项科研基金(200800271021)资助课题。

作者简介: 滕玥鹏(1985—),男,硕士研究生,主要从事 X 光学器件的研制和 X 射线荧光分析等方面的研究。

E-mail: tengyuepeng@163.com

导师简介: 刘志国(1968—),男,博士,高级工程师,主要从事 X 射线光学器件研发和应用、核电子学与自动控制等方面的研究。E-mail: liuzgbeijing@163.com(通信联系人)

遗传算法(GA)等方法,其中 CMB 模型是目前应用最多、使用最广的一种方法。在利用 CMB 模型进行源解析时,需要对污染源样品和受体样品进行成分分析,经常采用的分析方法有 X 射线荧光(XRF)分析、等离子体发射光谱法(ICP)、质子激发 X 射线荧光(PIXE)分析和中子活化分析(INNA)等,其中 XRF 是一种可靠、快速和自动化程度高的无损分析方法。目前,对大气颗粒物进行 XRF 分析,主要是借助同步辐射源<sup>[5]</sup>,具有灵敏度高、探测极限低等特点<sup>[6]</sup>,但由于同步辐射源设备庞大、造价昂贵,在普通实验室中难以实现。因此,建立了基于毛细管 X 射线微会聚透镜和实验室 X 光源的 X 射线荧光谱仪在实验室内对大气颗粒物进行源解析。

毛细管 X 光透镜是根据 X 射线全反射原理设计的 X 射线光学器件,在 XRF 分析中有着广泛的应用<sup>[7,8]</sup>。本文采用的是毛细管 X 射线微会聚透镜,这种透镜与经常用于 XRF 分析中的毛细管 X 射线会聚透镜相比,具有更大的焦斑,其焦斑可以达到几百微米,使得它具有更大的光通量,同时焦斑大也就意味着样品被 X 射线激发的面积将增大,可以获得更多的样品成分信息。另外,毛细管 X 射线微会聚透镜具有  $10^2$  量级的功率密度增益,可以使打到样品上的单位 X 射线强度提高几百倍,利用毛细管 X 射线微会聚透镜会聚 X 射线还具有使用方便、造价低廉等优点。本文利用基于毛细管 X 射线微会聚透镜和实验室 X 光源的 X 射线荧光谱仪对大气颗粒物源样品和受体样品分别进行了 XRF 定量分析,并对大气颗粒物进行了源解析。

## 2 实 验

### 2.1 受体样品与源样品的采集

采集样品使用的是分级式采样器,该采样器可提供 8 种不同粒径的颗粒物样品: $<0.25$ 、 $0.25\sim 0.5$ 、 $0.5\sim 1$ 、 $1\sim 2$ 、 $2\sim 4$ 、 $4\sim 8$ 、 $8\sim 16$  和  $>16$   $\mu\text{m}$ ,每次采样时间为 12 h,采样流量为 0.9 L/min,大气颗粒物样品最终被收集在厚度为 3  $\mu\text{m}$  的 Mylar 膜上。

源样品使用前述的分级式采样器采集,经过调研,把污染源分为土壤(SD)、建筑扬尘(CD)、汽车尾气(VE)、风沙尘(WS)和燃煤(CC)5 种源。对以上 5 种源,一共采集了 167 个源样品。

### 2.2 源样品的 XRF 定量分析

图 1 为实验中使用的基于毛细管 X 射线微会聚透镜和转靶 X 射线光源的 X 射线荧光谱仪结构示意图。光源为日本理学转靶 X 光机,其阳极靶为

钼(Mo)靶,由 X 光机出射的光斑面积为  $300\ \mu\text{m}\times 300\ \mu\text{m}$ ,最大功率为 12 kW,电压变化范围为 20~60 kV,电流变化范围为 10~200 mA。谱仪中所使用的毛细管 X 射线微会聚透镜的具体参数如表 1 所示,透镜参数是在 17.4 keV 能量点下测得的。图 2 是毛细管 X 射线微会聚透镜的焦斑照片,实验中采用刀口扫描法<sup>[4,9~14]</sup>测量透镜焦斑大小。探测器选用的是德国产 XFlash Detector2001,该探测器在 5.9 keV 处的分辨率为 140 eV。在 X 光透镜和样品之间加上 Nb 吸收片以获得单色光,满足定量分析的条件。谱仪中所使用的样品台最小步长为 25 nm。

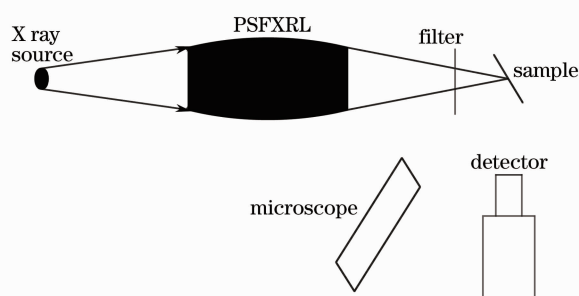


图 1 基于毛细管 X 射线微会聚透镜的微束 X 射线荧光谱仪示意图

Fig. 1 Scheme of XRF spectrometer based on PSFXRL

表 1 毛细管 X 射线微会聚透镜参数

Table 1 Parameters of PSFXRL

Length /mm	73.4
Input diameter /mm	4.5
Out diameter /mm	5.3
Input focal distance /mm	70.3
Output focal distance /mm	168
Focal spot / $\mu\text{m}$	205
Transmission efficiency /%	14.5
Gain of power density	450
Number of the capillary	266000



图 2 毛细管 X 射线微会聚透镜焦斑照片

Fig. 2 Photograph of focal spot of PSFXRL

利用 X 射线荧光谱仪对粒径为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  的各种源样品进行 XRF 分析,测量电压为 35 kV,测量电流为 70 mA,测量时间为 10 min,利用 AXIL 程

序进行谱的拟合并且扣除背底,求出源样品中各种元素的净峰面积。然后利用软件 QXAS 中的单色光基本参数法,采用 MicroMatter 公司的标样对源样品进行定量分析。

### 2.3 大气颗粒物源解析

CMB 模型由一组质量平衡方程组成,方程表示受体样品中每种化学元素的浓度为各种源中该物质浓度与源贡献度的乘积的线性和,计算过程中输入源和受体样品中各种物质的浓度,模型根据这些数据算出各种源的贡献度。

$$C = \sum_{j=1}^J S_j, \quad (1)$$

式中  $C$  为受体大气颗粒物的总质量浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $S_j$  为每种源类贡献的质量浓度 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),  $J$  为源类的数目,  $j=1, \dots, J$ 。

为了研究源样品对受体样品的贡献率,选择采样粒径为  $1\sim 2\ \mu\text{m}$  的受体样品进行源解析,同样利用单色光基本参数法对受体样品进行 XRF 定量分析,图 3 为受体样品的 XRF 能谱。然后将源样品和受体样品的成分谱纳入 CMB 模型,利用 CMB8.2 软件进行源解析,得出不同源对受体样品的贡献率。

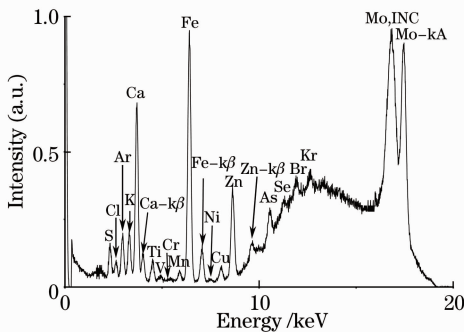


图 3 大气颗粒物受体样品的 XRF 能谱

Fig. 3 XRF spectrum of a sample for receptor

表 2 为各种源在受体样品中的浓度和 TSTAT 统计值。图 4 为各种源样品对受体样品贡献率的饼状图,可知汽车尾气和建筑扬尘是采样点大气中的主要污染源,这与实际情况相符,因为在采样点附近西面 500 m 处有一汽车加油站,而在采样点南面有两处正在施工的建筑工地。由图 4 中可知,受体样品中还有 19.91% 为未知源,说明建立的源的种类还不够完全,需进一步完善源的种类。

根据残差平方和、回归系数、质量百分数和 TSTAT 统计值对源解析结果的优劣进行检验。它们各自的合理范围为小于 2、接近 1、80%~120% 和大于 2<sup>[15]</sup>。本次解析结果的残差平方和为 1.07,回

归系数为 0.93,质量分数为 80.1%。由表 2 可见解析结果的各项指标都符合要求,所以该解析结果较为理想。

表 2 受体样品中各种源浓度和 TSTAT 统计值

Table 2 Concentrations of emission sources in samples for receptor and TSTAT statistical value

Emission sources	SD	CD	VE	CC
Mass concentration / ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	25.92	54.72	68.48	47.24
TSTAT statistical value	8.15	8.75	4.71	15.47

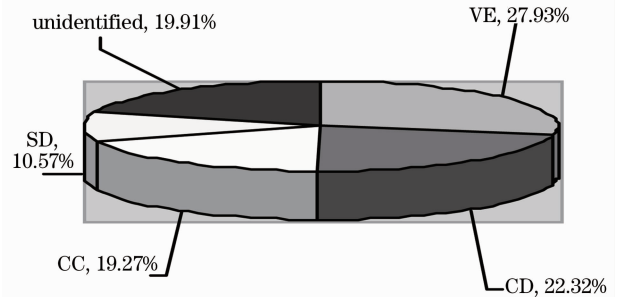


图 4 污染源贡献率饼状图

Fig. 4 Pie chart of the contribution rate of emission sources

### 3 结 论

利用基于毛细管 X 射线微会聚透镜和实验室 X 光源的 X 射线荧光光谱仪对大气颗粒物源样品和受体样品进行了 XRF 定量分析,得到了源样品和受体样品的成分谱,并利用 CMB 模型对大气颗粒物进行了源解析,解析结果符合 CMB 结果质量要求,说明毛细管 X 射线微会聚透镜在大气颗粒物源解析过程中有广阔的应用前景。由于毛细管 X 射线微会聚透镜制作简单,造价低廉,所以基于毛细管 X 射线微会聚透镜和实验室 X 光源的 X 射线荧光光谱仪便于在实验室中进行推广。

### 参 考 文 献

- Han Daowen, Liu Wenqing, Lu Yihuai *et al.*. A retrieve method for aerosol extinction coefficient based on madaline networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(3): 384~390  
韩道文, 刘文清, 陆亦怀等. 基于 Madaline 网络的气溶胶消光系数反演算法[J]. *光学学报*, 2007, **27**(3): 384~390
- Si Fuqi, Liu Jianguo, Xie Pinhua *et al.*. Determination of aerosol optical thickness and atmospheric visibility by differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 961~964  
司福祺, 刘建国, 谢品华等. 差分吸收光谱技术监测气溶胶光学厚度及大气能见度的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 961~964
- Yang Hui, Liu Wenqing, Liu Jianguo *et al.*. Urban planetary boundary layer aerosol monitoring by lidar at Beijing[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1255~1259  
杨辉, 刘文清, 刘建国等. 激光雷达监测北京城区夏季边界层

- 气溶胶[J]. 中国激光, 2006, **33**(9): 1255~1259
- 4 Sun Tianxi, Xu Guangyu, Liu Zhiguo *et al.*. Application of monolithic capillary X-ray lens in analysis of single aerosol particles[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1833~1836  
孙天希, 徐光瑜, 刘志国等. 整体毛细管 X 光透镜在大气颗粒物单颗粒分析中的应用[J]. 光学学报, 2008, **28**(9): 1833~1836
- 5 X. Li, W. Yue, A. Iida *et al.*. A study of the origin of individual PM<sub>2.5</sub> particles in shanghai air with synchrotron X-ray fluorescence microprobe[J]. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2007, **260**(1): 336~342
- 6 Tianxi Sun, Zhiguo Liu, Guanghua Zhu *et al.*. Source apportionment of aerosol particles using polycapillary slightly focusing X-ray lens[J]. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, 2009, **604**(3): 755~759
- 7 Tianxi Sun, Zhiguo Liu, Xunliang Ding. Characterization of a polycapillary focusing X-ray lens for application in spatially resolved EXAFS experiments[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2007, **439**(4-6): 412~414
- 8 Tianxi Sun, Meirong Zhang, Xunliang Ding *et al.*. Characterization of polycapillary X-ray lens for application in confocal 3D energy dispersive micro X-ray diffraction experiments[J]. *J. Appl. Cryst.*, 2007, **40**(6): 1169~1173
- 9 Sun Tianxi, Ding Xunliang, Liu zhiguo *et al.*. Experimental investigation of properties of polycapillary X-ray lens[J]. *Acta Optica Sinica*, 2005, **25**(10): 1436~1440  
孙天希, 丁训良, 刘志国等. 整体 X 光透镜性能实验研究[J]. 光学学报, 2005, **25**(10): 1436~1440
- 10 Sun Tianxi, Xie Yaning, Liu Zhiguo *et al.*. Application of monolithic polycapillary half focusing X-ray lens in focusing the synchrotron radiation[J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(4): 456~460  
孙天希, 谢亚宁, 刘志国等. 利用整体毛细管 X 光半会聚透镜会聚同步辐射[J]. 中国激光, 2006, **33**(4): 456~460
- 11 Sun Tianxi, Liu Zhiguo, Wang Yan *et al.*. Measurements of polycapillary X-ray optics using the knife-edge made of polymethyl methacrylate as a scatterer[J]. *Nuclear Techniques*, 2006, **29**(5): 339~343  
孙天希, 刘志国, 汪燕等. 利用背散射方法测量整体 X 光透镜的性能[J]. 核技术, 2006, **29**(5): 339~343
- 12 Sun Tianxi, Liu Zhiguo, Wei Shiqiang. Application of monolithic capillary half focusing X-ray lens in micro-EXAFS analytical technology[J]. *High Energy Physics And Nuclear Physics*, 2007, **31**(10): 967~971  
孙天希, 刘志国, 韦世强等. 整体毛细管 X 射线半会聚透镜在微区 EXAFS 分析技术中的应用[J]. 高能物理与核物理, 2007, **31**(10): 967~971
- 13 Sun Tianxi, Ding Xunliang, Liu Zhiguo *et al.*. Measurements of focal spot size for X-ray source by using polycapillary collimator[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2008, **42**(7): 633~636  
孙天希, 丁训良, 刘志国等. 利用多毛细管准直器测量 X 射线光源焦斑尺寸[J]. 原子能科学技术, 2008, **42**(7): 633~636
- 14 Tianxi Sun, Zhiguo Liu, Guanghua Zhu *et al.*. Identification of origin of single aerosol particles using polycapillary X-ray lens[J]. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, 2009, **267**(1): 171~174
- 15 Hao Mingtu, Hou Wanguo, Liu Chunbo *et al.*. A few important questions of the amended improved-source-analysis technology[J]. *Environmental Monitoring in China*, 2006, **22**(5): 72~74  
郝明途, 侯万国, 刘春博等. 改进二重源解析技术应用中需注意的几个重要问题[J]. 中国环境监测, 2006, **22**(5): 72~74