

李爱国, 张桂林, 童永彭, 等. 上海市大气气溶胶中铁的来源和化学种态研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(2): 148-154

LI Aiguo, ZHANG Guilin, TONG Yongpeng, et al. Source identification and chemical speciation of iron in the aerosol particles in Shanghai City [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2005, 25(2): 148-154

上海市大气气溶胶中铁的来源和化学种态研究

李爱国, 张桂林*, 童永彭, 李晓林, 陆荣荣, 朱节清, 张元勋, 李燕

中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800

摘要: 利用扫描质子微探针针对上海市室内外大气气溶胶和排放源的单颗粒进行测量, 用人工神经网络识别技术追踪了各种排放源对这些气溶胶中 Fe 的贡献。结果表明, 对于上海的开放空间、半开放的公路隧道和室内环境, 各种排放源的贡献并不相同。还利用穆斯堡尔光谱研究了室内外大气气溶胶中 Fe 的化学种态。实验发现, 室内外气溶胶中 Fe 的种态不尽相同, 在人民公园和高架桥开放空间中主要是铁的硫酸盐, 在半开放的隧道中主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, 在室内主要是 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\alpha\text{-FeOOH})$ 。Fe 种态的转变不仅和大气中 SO_2 有关, 而且和空气中云雾等因素有关。

关键词: 大气气溶胶; 扫描质子微探针; 穆斯堡尔光谱; 铁元素

文章编号: 0253-2468(2005)02-0148-07 中图分类号: X513 文献标识码: A

Source identification and chemical speciation of iron in the aerosol particles in Shanghai City

LI Aiguo, ZHANG Guilin, TONG Yongpeng, LI Xiaolin, LU Rongrong, ZHU Jieqing, ZHANG Yuanxun, LI Yan

Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800

Abstract: Aerosol particles (APs) have been extensively studied recently because they difference cause the poor visibility and adverse effects on health. The different size and speciation of aerosol particles cause the difference influences. Iron is one of the most large quantity elements in aerosol particles. Two suitable and lossless methods, SPM (scanning proton microprobe) and Mössbauer spectroscopy, had been used to identify the sources and speciation of aerosol particles from indoor and outdoor.

Pollution source, such as construction dust, vehicle exhaust, coal and oil combustion, soil dust and metallurgical industry exhaust, of individual aerosol particles samples were collected. They were the major of the aerosol particles in Shanghai city. Three outdoor samples were collected to measure the total suspended particles (TSP): one was from a tunnel, another was from a viaduct side, and the other was from a park in the center of Shanghai City. More than 90% of the outdoor particles were smaller than 10 μm . Indoor samples of the fine particles were collected from the air conditioners at homes in five typical areas.

The identification results showed that most APs in the park were derived from metallurgical industry exhaust, soil dust, and construction dust. Near the viaduct, metallurgical industry exhaust, soil dust, and vehicle exhaust contributed the most iron APs. In the tunnel, vehicle exhaust is the main source of iron APs. Those results were coincident with the local environment situation. The main iron sources of the indoor APs were same. But their contribution fraction had some differences. In average, the contributions of construction dust, metallurgical industry exhaust, soil dust, and vehicle dust were 35%, 35%, 27%, and 2.4%, respectively.

All samples were measured with Mössbauer spectroscopies at RT and 80 K. Except the sample from the tunnel, there were no much difference of spectra between RT and 80 K. In tunnel, around 84% of iron was $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. According to the ratio of supermagnetic and ferromagnetic components at different temperatures, the size of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ embedded in APs was around 10 nm. In indoor space, most iron in APs was $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3(\alpha\text{-FeOOH})$. The sizes of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in APs had two sets of values. The large one (> 13 nm) that was considered major from soil dust. And the smaller one was thought from the smelter dust. In the open space (in the Park and near viaduct), most chemical state of iron was iron sulfate.

The chemical state of iron in APs in open space was quite different from that in the tunnel and indoor space. SPM showed that iron mainly came from four different sources in the city. It was found that vehicle exhaust contributed 6% of iron in the total APs in the park. If iron still kept a state of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ as in the tunnel, it should appear in the Mössbauer spectra. However, no spectrum with Mössbauer parameters related to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. That can be assumed that most of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ was converted to iron sulfate. The change of the chemical state might be caused through some chemical reaction during the aerosols migration. The sulfur dioxide could be desorbed at the gas-solid interface of APs, which existed in large quantity in Shanghai city. At functions of sunlight and water in fogs and clouds, it could be oxidized, and reacted with iron ions and iron oxide to form iron sulfate.

Keywords: aerosol particles, SPM, Mössbauer spectroscopy, iron

收稿日期: 2004-02-24; 修订日期: 2004-06-29

基金项目: 国家自然科学基金“十五”重大和中科院创新工程重要方向性项目(KJ951-A1-01-01); 国家自然科学基金项目(10375084)

作者简介: 李爱国(1971-), 男, 博士, * 通讯联系人, gzlzhang@sinr.ac.cn

大气气溶胶对人体健康和大气能见度有着巨大的影响,并且不同的气溶胶粒径、元素组成和化学状况对这些影响起着不同的作用.对人体健康而言,粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ (PM_{10}) 的可吸入颗粒物危害最为严重.在大气气溶胶中有各种无机元素,其中铁是含量最高的元素之一.人们发现在 PM_{10} 中的铁可诱发自由基,从而当这些颗粒与人体肺细胞作用时,会产生很强的毒害作用^[1,2].另外,大城市大气中存在大量的 SO_2 .铁和其它过渡元素,在 SO_2 (IV) 向硫酸盐(VI) 的氧化过程中起着重要的催化作用^[3,4].在这转变过程中可能伴随着酸雨的产生.再者,在大气颗粒中还存在着大量的三氧化二铁,它化学吸附 SO_2 后,经进一步氧化可转化为硫酸铁,从而它变成可溶性物质导致云雾形成的增强.由上可知,研究含铁大气气溶胶显得很重要.本文利用扫描质子微探针(SPM)和穆斯堡尔效应这两种原位、无损的核分析方法研究室内外含铁气溶胶的来源以及它的化学种态和转化.

1 实验方法

1.1 样品采集

我们采集了冶金工业尘,土壤扬尘,建筑扬尘,汽车尾气,燃煤烟尘和燃油烟尘排放源.这些排放源被认为是目前上海大气气溶胶的主要贡献者^[5].室外大气气溶胶采集于人民公园(离地 2 m),中山路和共和新路的立交桥高架路旁(离地 10 m),另外,还采集了打浦路隧道中部(离地 1.5 m)处的气溶胶样品(以下简称人民公园,高架桥和隧道).这几个地点代表了 3 个不同典型的环境.所采样品为粒径小于 $100\ \mu\text{m}$ 的总悬浮颗粒物(TSP),其中含 97% 的颗粒粒径小于 $10\ \mu\text{m}$.室外采样时间选在晴天,采用 HY-1 型采样器,自动控制抽气流量,抽速为 $150\ \text{L}\cdot\text{min}^{-1}$,每个样品采样时间为 24 h.气溶胶颗粒被吸附在直径为 8 cm 的聚苯乙烯滤膜上,该滤膜上的样品未经任何进一步制备可用作穆斯堡尔谱测量.用作 SPM 测量的单颗粒吸附于 $0.2\ \mu\text{m}$ 厚的尼龙膜上,详见文献^[6].

室内的气溶胶颗粒取自高架路旁、南市西凌家宅路,嘉定镇和中山西路等居民家中的挂壁式空调膜上的细颗粒.这些室内取样点分别代表了市区,郊区,居民生活区和受交通工具影响严重的居民生活区.另外,还采集了上海应用物理所办公室内空调器中的样品.

1.2 SPM 测量

SPM 是微区扫描质子激发 X 射线分析,故它又可称为 $\mu\text{-PIXE}$.它可以分析原子序数大于 12 的所有元素.SPM 测量是在上海原子核所 4MV 静电加速器上进行,它的空间分辨率约 $1\ \mu\text{m}$,所使用质子能量为 3MeV,束流强度 100~200pA, X 射线的探测用高分辨的 Si(Li) 探测器.利用 SPM 对单个气溶胶颗粒物进行定点测量,从而获得单个颗粒物中 10 多个主、微量元素的 PIXE 能谱.这些能谱含有组成单个颗粒物的化学元素种类和含量的特征信息,称之为单颗粒的元素指纹谱.不同排放源的单颗粒 $\mu\text{-PIXE}$ 能谱在元素种类及 X 射线强度上都有明显不同,也就是元素指纹不同.将某一监测点采集的大量大气颗粒物中每一个颗粒都利用 SPM 进行 PIXE 能谱测量,将测得的能谱采用人工神经网络(ANN)与各种排放源的元素指纹进行比较,判断其来自哪种排放源,最后计算出的每种源颗粒物数目占全部颗粒物总数的百分比就是这种排放源在这一监测点的贡献率^[7].另外,也可以利用 SPM 对某些颗粒进行扫描,从而获得这些颗粒的元素二维分布图.在本文工作中,主要采取定点测量方式提取单颗粒元素特征谱,扫描方式仅用于少量污染源单颗粒元素分布特征的研究.

1.3 穆斯堡尔光谱测量

穆斯堡尔效应是核的 γ 射线无反冲发射和吸收的共振效应.它有着极高的能量分辨率.它可探测核外电子状态的变化,从而可探测对应原子在固体中的所处的物理和化学状态,并通过穆斯堡尔参数表现出来.穆斯堡尔参数主要有化学移(IS)、电四极分裂(QS)和磁超精细场(H_i)大小.具体来讲,化学移主要取决于核位置处电荷密度,这与原子的化学键、价态和配位状态密切相关.因此,可以通过所测得的化学移了解这些信息.电四极分裂是由于穆斯堡尔原子核的电四极矩和核处的电场梯度相互作用引起的能级分裂.电四极分裂反映了原子核对称性,电四极分裂大小也可以提供化学键的重要信息.例如,三价铁盐的四极分裂一般较小,二价铁盐的四极分裂一般较大.磁超精细场大小可以由穆斯堡尔谱上磁超精细分裂峰间距得出,这是识别磁性颗粒成份的重要依据.比如,对于 Fe 的不同氧化物其超精细场大小不同,可以很容易区分开.⁵⁷Co 的穆斯堡尔光谱已被证实是研究含铁大气气溶胶的一个很好的工具^[8,9].实验采用恒加速透射法进行,穆斯堡尔源为 1.85×10^5

Bq的⁵⁷Co(Pd), 探测器为EMI9750B光电倍增管, 配1 mm厚的NaI(Tl)晶体组成闪烁探测器. 实验分别在室温及液氮温度进行. 对室外大气气溶胶的测量, 它是直接对吸附在滤纸上的样品进行测量, 实验结果须扣除空白样品本底. 室内样品置于薄壁有机玻璃容器中测量.

2 实验结果和讨论

2.1 气溶胶中Fe的来源

图1表示了Fe分别在冶金工业尘、土壤扬尘和汽车尾气单颗粒中的3个典型分布图. 由图1可知, 铁在冶金工业颗粒中含量高且分布较为均匀, 而在土壤扬尘中含量低且分布均匀性较差. 图2分别表示了单颗粒的冶金工业尘, 建筑扬尘, 土壤扬尘和汽车尾气的PIXE能谱图.

根据单颗粒元素指纹法, 结合ANN识别技术对所采集样品的进行了源解析. 图3表示了人民公园气溶胶颗粒中Fe的来源. 我们发现在人民公园处主要来源是冶金工业尘和土壤扬尘, 其次是建筑扬尘. 它们分别占45%, 34%和14%. 在高架桥旁主要是

冶金工业尘和建筑扬尘, 其次是汽车尾气. 它们分别占49%, 33%和11%. 我们认为这些结果确实反映了当地的环境情况. 两地皆远离冶金工业(例吴淞, 宝山钢铁工业), 但它排放的飘尘对二者产生了很大的影响, 尤其对高架桥处影响较大, 这可能由于它离排放源较近的缘故. 汽车尾气对高架桥旁的影响远大于人民公园处, 这应该是预料之中的. 另外, 我们发现高架桥附近的建筑扬尘远大于人民公园处, 这是和当时高架桥旁正在兴建高楼有关.

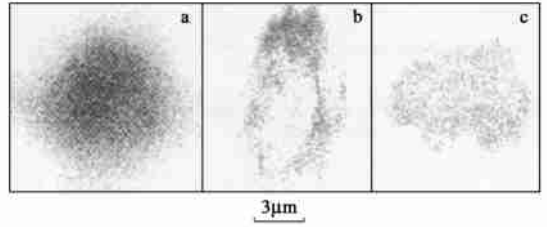


图1 Fe在气溶胶单颗粒中的分布图 a: 冶金工业尘 b: 汽车尾气 c: 土壤扬尘

Fig.1 Distributions of Fe in an individual particle collected from metallurgical industry exhaust (a), automobile exhaust (b), and soil dust (c)

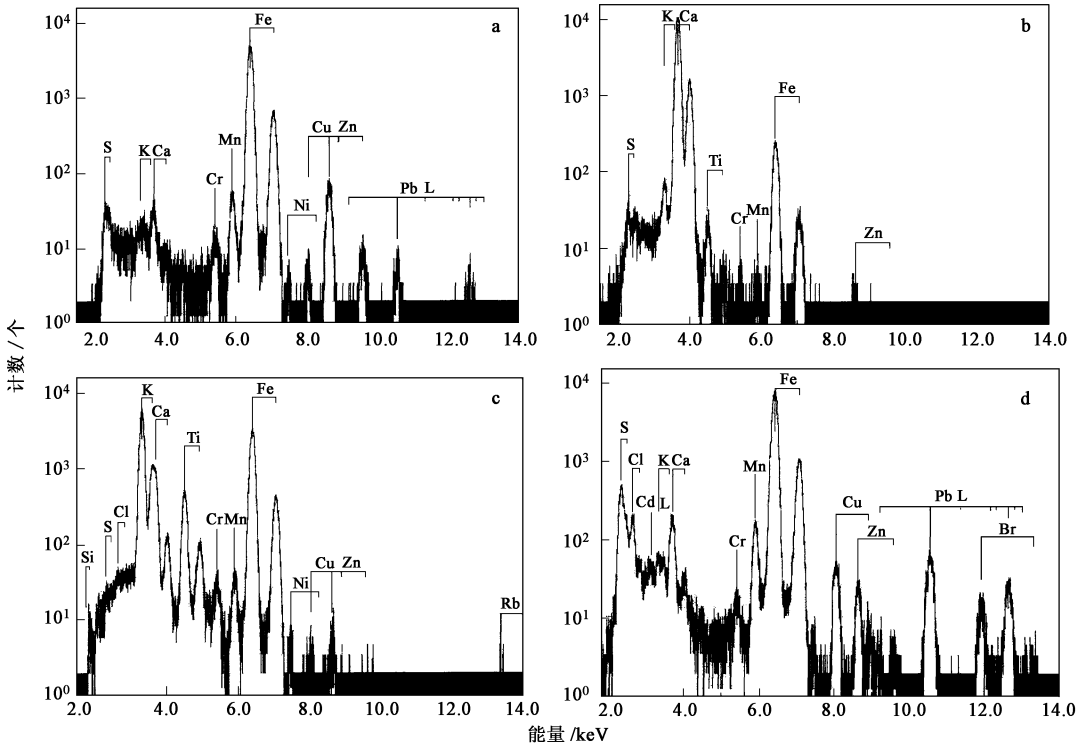


图2 大气气溶胶单颗粒SPM能谱图(a: 冶金工业尘, b: 建筑扬尘, c: 土壤扬尘, d: 汽车尾气)

Fig.2 SPM spectrum of an individual aerosol particle collected from metallurgical industry exhaust (a), construction dust (b), soil dust (c), and vehicle exhaust (d)

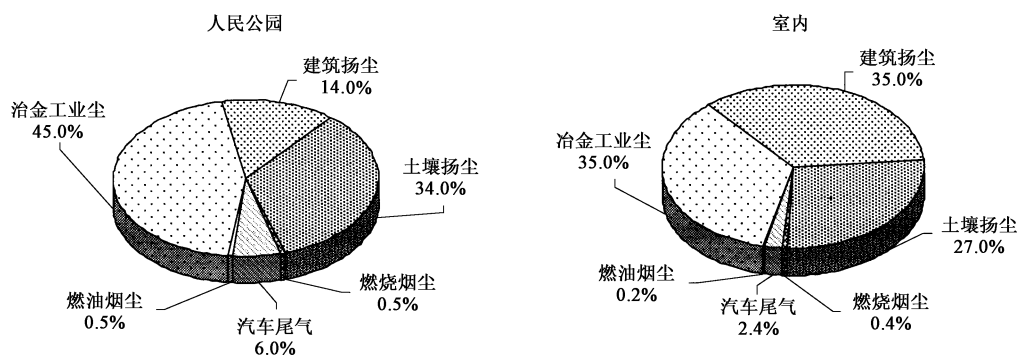


图 3 不同排放源对人民公园和室内含 Fe 大气气溶胶颗粒的贡献率

Fig. 3 Contributions of different sources to ferruginous aerosol particles collected in the park and indoor, respectively

由穆斯堡尔光谱测量知, 人民公园和高架桥处大气气溶胶的含铁浓度分别为 $18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 在隧道中的气溶胶的含铁浓度特别高, 约 $190 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. 由另外的测量知, 它主要来自汽车尾气的排放.

一般来讲, 室内空气污染物分为两种: 一种是气态污染物, 如氨、甲醛、甲苯、甲酚等, 主要来源于建筑材料、家具以及清洁剂等; 一种是气溶胶颗粒物. 根据以往的源识别研究表明, 在无吸烟情况下, 上海市室内气溶胶颗粒大部分来源于室外^[10]. 本文通过对室内的气溶胶测量, 发现 4 个居民点之间各排放源对它们的贡献率有一定差别, 但主要贡献是建筑扬尘、冶金工业和土壤扬尘. 这差别是和邻近的环境密切相关的. 对上海应用物理所样品的测量结果更加证实了这点. 在上海应用物理所办公室内气溶胶样品中发现极少量建筑扬尘的颗粒. 这是因为应用物理所地处远离市中心 40 km 的郊区, 并且坐落于农田之中, 院子内高大的树林覆盖率达 80% 左右. 另外, 该单位附近也没有建筑工地. 所以未发现大量建筑扬尘的颗粒是符合实际情况的. 图 3 给出了平均各排放源对居民室内空气颗粒物中 Fe 的贡献.

2.2 气溶胶中 Fe 的化学形态

实验发现, 对人民公园、高架桥和室内气溶胶颗粒在室温和液氮温度下所测得的穆斯堡尔谱相差不多, 而仅隧道气溶胶样品在两种不同温度下所测得的谱形变化较大, 所以在图 4 除隧道样品表示了室温和液氮温度下的谱以外, 其余仅表示其液氮温度的穆斯堡尔谱. 由所测得的穆斯堡尔谱知, 隧道样品中, 在室温时的主要组分为一 4 极分裂双线峰, 其化学移 (皆相对 αFe) 和 4 极分裂分别为 $0.32(1) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.67(1) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. 在液氮温度时, 该组份的

化学移和 4 极分裂分别为 $0.44(1) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.72(1) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$, 同时还出现一组化学移和 4 极分裂与双线峰相同, 但内场为 50.1(4) T 的 6 线峰 (所有穆斯堡尔参数列在表 1). 该 6 线峰的穆斯堡尔参数和 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 相基本一致^[11], 并与其它类似气溶胶的研究结果相同^[9], 因此可把该组分归因于来自 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. 另外, 它被证实主要来自汽车尾气^[8]. 从室温双线峰转变到液态温度时的 6 线峰的现象可知, 该 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 颗粒的尺寸是很小的^[11]. 当一磁性颗粒小于磁畴尺寸时, 该颗粒的磁矢量在一定温度下经热振动影响可从一个易磁化方向翻转到另一个易磁化方向, 当它的翻转频率大于穆斯堡尔核的拉莫进动频率时, 该磁性颗粒在穆斯堡尔谱上显顺磁性的单线峰或双线峰, 这种颗粒称之为超顺磁颗粒. 呈现超顺磁的转变温度越低则颗粒越小. 根据超顺磁相和铁磁相的比例随温度的变化^[11], 我们发现在隧道内镶嵌在气溶胶中的 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 铁颗粒约 10 nm. 另一组含量较小的双线谱表示了较大的化学移 ($1.05 \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) 和电 4 极矩 ($2.32 \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$), 它们可能来自于铁钙硅酸盐^[12] 和带水或硫酸分子的硫酸亚铁, 前者可能来源于矿石, 后者可能来自于大气中 SO_2 在水分的帮助下与铁和铁的氧化物作用后所形成的化合物^[11].

不管在室温和液氮温度下, 扣除本底组分后, 对人民公园和高架桥的穆斯堡尔谱仅显一组双线峰, 其化学移和 4 极分裂在 2 种温度下的变化范围是, 化学移在 $0.19(3) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.25(3) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间, 4 极分裂在 $0.44(3) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.51(3) \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间. 这些参数显然和隧道样品不一样, 意味着该处铁的化学状态有着明显的不同. 由所列的参数知, 这两处气溶胶中的 Fe 是处于高自旋 3 价铁状态. 它们既可能是处于 Cl_4 面体中的铁的化合物^[14, 15], 也可能是

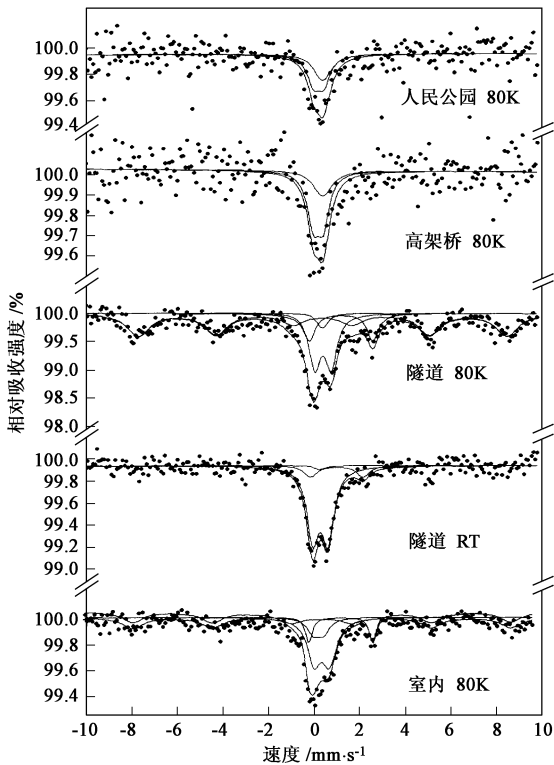


图4 人民公园、高架桥、隧道和室内气溶胶颗粒在室温和液氮温度下所测得的穆斯堡尔谱

Fig. 4 Mössbauer spectroscopy for the samples collected in the park, viaduct, tunnel and indoor measured at room temperature and 80 K

铁的硫酸盐^[16]。由SPM对单颗粒中Cl、S和Fe的含量和分布测量知,在颗粒中Cl的含量远小于S,所以我们认为在人民公园和高架桥处的Fe主要形成了铁的硫酸盐。

由表1知,室内气溶胶的主要组份的穆斯堡尔参数与隧道内较相似,谱中6线成份的化学移和电4极分别略偏小,内场偏大,似乎与 α -FeOOH接近,但很难与 α -Fe₂O₃区分。所以室内气溶胶中铁主要部分可能是以 α -FeOOH和 α -Fe₂O₃的形式存在(76%)。由于在室温测量时,已发现在穆斯堡尔谱上出现6线谱,以及在液氮温度时超顺磁双线峰中少量部分转变成铁磁6线峰,可见铁颗粒的尺寸有两种分布,其中一部分铁颗粒的尺寸比在隧道中的大(>13nm)。另一部分它的尺寸较小(<5nm)^[14]。

另外,还有两组双线峰成分,其中一组(12%)化学移和4极分裂与人民公园和高架桥处的相同,另一组(12%)与隧道内的组分相同。它们分别代表3价铁的硫酸盐和带水或硫酸分子的硫酸亚铁。

根据SPM单颗粒源追踪知,室内气溶胶中含汽

车尾气的颗粒对铁贡献仅占2.4%,所以这大量的 α -Fe₂O₃(α -FeOOH)不可能来自汽车尾气。由实验可知,冶金工业尘、建筑扬尘和土壤尘应该是铁的主要贡献源。它们分别约占35%、35%和27%。我们分别测量了不同地区的土壤、水泥(500[#]),以及接近钢铁厂的气溶胶穆斯堡尔谱。上海市不同地区土壤的穆斯堡尔谱基本相同。由表1知,土壤中铁的穆斯堡尔谱中不含铁的硫酸盐成分,其余穆斯堡尔参数基本与室内相同,但其各成分相对强度相差很大。实验谱显示土壤中含有大量的 α -Fe₂O₃和 α -FeOOH,这结果和很多实验结果相一致^[17,18]。在室温时 α -Fe₂O₃(α -FeOOH)占74%,可认为土壤扬尘是室内 α -FeOOH和 α -Fe₂O₃的主要贡献源之一,而且贡献大尺寸部分的颗粒。另外,我们发现它是铁钙硅酸盐和亚硫酸盐的主要贡献者。水泥中铁的两组双线峰a和b的化学移和电4极分裂分别为0.31 mm·s⁻¹和1.58 mm·s⁻¹(a组,占90%),以及-0.07 mm·s⁻¹和1.05 mm·s⁻¹(b组,占10%)。这些参数与室内所获得的铁的穆斯堡尔谱的参数相差很大,组分a的参数非常接近于硫酸盐稳定化水泥的穆斯堡尔参数^[19],这说明它不是直接对室内铁 α -Fe₂O₃的直接贡献源,但是水泥经水合后铁的状态会发生变化,它可能变成 α -Fe₂O₃的6线峰,所以它可能通过一定的化学反应后间接转变成 α -Fe₂O₃。另外,对接近钢铁厂的气溶胶样品测量知,穆斯堡尔谱中除了出现现象人民公园和高架桥处的硫酸盐外,还出现45%左右的 α -Fe₂O₃。根据室内和液氮温度两测量温度知,它贡献了室内气溶胶中PM₁₀的部分。

由上述室内和主要排放源的气溶胶颗粒物Fe的化学状态和它们的相对含量的测量结果知,室内Fe主要是以 α -Fe₂O₃和 α -FeOOH的化学形态,其次是铁的硫酸盐和铁钙硅酸盐。土壤扬尘和冶金工业尘贡献了大部分的 α -Fe₂O₃(α -FeOOH)。综上所述,尽管在开放空间人民公园和高架桥旁会看到大量的冶金工业尘、土壤扬尘、建筑扬尘和汽车尾气的贡献源,但是我们观察到的Fe的化学形态主要是硫酸盐化合物。由隧道的测量结果可知,汽车尾气排放出的主要是 α -Fe₂O₃,在人民公园中有6%含铁颗粒物是来源于汽车尾气,但在穆斯堡尔谱中并未发现 α -Fe₂O₃。这说明,在开放空间中存在着由铁的氧化物向硫酸盐的转化过程,我们认为这种转变是和大气中存在着大量的SO₂有关。人们早就发现,由于在

云雾中可溶性 SO_2 经水相反应导致了 SO_2 加快氧化成高价的氧化物和硫酸盐, 而 SO_2 的水相反应的加快取决于云雾中的 H_2O_2 的含量^[20]. Graedel 等^[21] 提出 H_2O_2 的产生可能是由于存在于云雾中的 $\text{HO}_2 + \text{O}_2^-$ 经过渡金属离子所催化而发生水相反应所致, Daniel 等人^[22] 提出 Fe(III) 对 S(IV) 的催化氧化

表 1 在室温及 80K 下部分含铁气溶胶颗粒物样品穆斯堡尔谱参数

Table 1 Mössbauer parameters for some aerosol particles measured at room temperature and 80 K

样品 温度	2 线									6 线		
	No. 1			No. 2			No. 3			IS/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	H_f/T	α
	IS/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	QS/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	α	IS/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	QS/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	α	IS/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	QS/ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$)	α			
公园 80K	0.25 ± 0.03	0.45 ± 0.03										
室内 80K	0.25 ± 0.03	0.45 ± 0.03	12 ± 2	0.41 ± 0.01	0.68 ± 0.02	39 ± 2	1.24 ± 0.02	2.80 ± 0.02	12 ± 2	0.41 ± 0.02	51.4 ± 0.1	37 ± 4
隧道 RT				0.32 ± 0.01	0.67 ± 0.01	84 ± 2	1.05 ± 0.01	2.32 ± 0.02	16 ± 2			
隧道 80K				0.44 ± 0.01	0.72 ± 0.01	28 ± 2	1.25 ± 0.02	2.79 ± 0.02	15 ± 2	0.44 ± 0.01	50.14 ± 0.4	57 ± 2
土壤 80K				0.36 ± 0.01	0.62 ± 0.01	66 ± 1	1.31 ± 0.01	2.66 ± 0.02	27 ± 2	0.36 ± 0.04	51.2 ± 0.1	72 ± 2

3 结论

由 SPM 研究表明, 各排放源对铁含量的贡献在不同地区是不同的, 在上海的开放空间中, 对人民公园气溶胶中的 Fe 的主要贡献者为冶金工业尘和土壤扬尘, 其次是建筑扬尘; 对高架桥处为冶金工业尘和建筑扬尘, 其次是汽车尾气; 对半开放空间隧道中, 气溶胶中的 Fe 主要贡献者为汽车尾气, 对室内铁的主要贡献为冶金工业尘, 建筑扬尘和土壤扬尘. 由穆斯堡尔光谱测量表明在不同的环境条件下, 铁所处的化学种态很不相同. 在人民公园和高架桥开放空间中主要是铁的硫酸盐, 在半开放的隧道中主要是 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, 在室内主要是 $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ (αFeOOH). Fe 的化学种态在室内外的变化不仅和 SO_2 的存在有关, 而且和云雾, 甚至阳光有关. 实验也表明对研究 Fe 的化学种态和它的变化, 使用 SPM 和穆斯堡尔光谱相结合是一个甚为有效的办法.

参考文献:

[1] Donaldson K, Brown D N, Mitchell C, *et al.* Free radical activity of PM_{10} : iron mediated generation of hydroxyl radicals [J]. Environmental Health Perspectives, 1997, 105(5): 1285—1288

[2] Seaton A, MacNee W, Donaldson K, *et al.* Particulate air pollution and acute health effects [J]. Lancet, 1995, 345(8943): 176—178

[3] Martin L R, Hill M W, Tai A F, *et al.* The iron catalyzed oxidation of Sulfur (IV) in aqueous solution: differing effects of organics at high and low pH [J]. Journal of Geophysical Research, 1991, 96(2): 3085—3097

[4] Pandis S N, Seinfeld J H. Sensitivity analysis of a chemical mechanism for aqueous phase atmospheric chemistry [J]. Journal of Geo-

能解释在大气中观察到的绝大部分硫酸盐的形成机制. 在开放的空间, 它既有云雾, 还有阳光, 所以很容易使 Fe 离子和它的氧化物转变成硫酸盐的形式. 这就是造成开放空间和半开放空间中 Fe 的化学种态的显著差别的重要原因.

physical Research, 1989, 94(D1): 1105—1126

[5] 陈明华, 陈静森, 李德. 上海环境科学, 1997, 16(10): 15—17

[6] Wang J, Guo P, Li X, *et al.* Source identification of lead pollution in the atmosphere of Shanghai City by analyzing single aerosol particles (SAP) [J]. Environmental Science & Technology, 2000, 34(10): 1900—1905

[7] Guo P, Wang J, Li X, *et al.* Combination of Pattern recognition with micro PIXE for the source identification of individual aerosol particles [J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(6): 807—811

[8] Tong Yongpeng, Li Aiguo, Cai Yingwen, *et al.* Mössbauer study of atmospheric aerosols of Shanghai [J]. Environmental Science & Technology, 2001, 35(7): 1432—1436

[9] Kopcevicz B, Kopcevicz M. Iron containing atmospheric aerosols [J]. Hyperfine Interactions, 1998, 111: (1-4) 179—187

[10] Jiang D, Li X, Qiu Z, *et al.* The source of indoor aerosol particles in Shanghai determined by nuclear Microprobe [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2004, 260(2): 301—304

[11] Künding W, Bömmel H, Conratharis G, *et al.* Some properties of supported small $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ particles determined with the Mössbauer effect [J]. Physical Review, 1966, 142(2): 327—333

[12] Eibschütz M, Ganiel U. Mössbauer studies of Fe^{2+} in paramagnetic fayalite (Fe_2SiO_4) [J]. Solid State Communications, 1967, 5(4): 267—270

[13] Gancedo J R, Gracia M, Martinez M L. Corrosion reaction of iron with SO_2 polluted atmospheres [A]. // International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect [C]. Jaipur (India), 1981: 271—273

[14] Liu Wenhong, Zhang Guilin, Hu Wenxing, *et al.* Hyperfine Interactions, 1991, 69(1-4): 677—680

[15] Kaki H D, Hall J. A Mössbauer Study of $\text{Rb}_2\text{FeCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. Journal of Physics: Condensed Matter, 1994, 6(35): 7117—7124

[16] Long G J, Longworth G, Battle P, *et al.* A Study of anhydrous iron

- (III) sulfate by magnetic susceptibility, Mössbauer, and Neutron Diffraction Techniques [J]. *Inorganic Chemistry*, 1979, 18(3): 624—632
- [17] Fysh S A, Clark P E. Aluminous Goethite: A Mössbauer study [J]. *Physics and Chemistry of Minerals*, 1982, 8(3): 180—187
- [18] Vanderberghe R E, De Grave E. Characterization of goethite and hematite in a tunisian soil profile by Mössbauer spectroscopy [J]. *Clay and Clay Minerals*. 1986, 34(3): 275—280
- [19] Eissa N A, Hassaan M Y, Sallam H A, *et al.* Study of the hydration of blast furnace slag cement and Portland cement by Mössbauer spectroscopy [A]. // *International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect* [C]. Jaipur (India), 1981: 293—295
- [20] Daum, P H, Schwartz S E, Newman L. Acidic and related constituents in liquid water stratiform clouds [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1984, 89(D1): 1447—1458
- [21] Graedel T E, Mandlich M L, Wechsler C J. Kinetic model studies of atmospheric droplet chemistry [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1986, 91(D4): 5205—5221
- [22] Jacob D J, Gottlieb E W, Prather M J. Chemistry of a polluted cloudy boundary layer [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1989, 94(D10): 12975—13002