



电子能谱在污染分析中的应用

赵良仲

(中国科学院化学研究所)

在环境污染研究中,除了对污染元素进行定性定量分析外,对污染物的化学状态及其变化进行鉴定也是十分重要的。所谓化学状态,在这里主要是指无机化合物中元素的价态或有机化合物中元素的化学环境,它们都直接和化合物的结构相关联。同一种元素当它处在不同的化学状态时,它们有可能呈现完全不同的化学性质。污染物的化学状态还可能在一定条件下发生变化,如光化学反应,粉尘元素的催化反应和气溶胶中各种成分的相互反应等。研究污染物的化学状态及其变化对于了解污染物的生成机理以及制定有效的治理措施有重要意义。

虽然现代分析方法种类繁多,但迄今尚无一种方法能满足多方面分析的要求。相对而言,X射线光电子能谱法是比较适用于污染物化学状态分析的一种方法。该法能鉴定周期表中除氢和氦以外的所有元素。它是一种非破坏性分析方法,样品不需经预处理。在大多数情况下它既能分析无机物的价态又能分析有机物元素的化学环境。它是一种表面分析方法,能分析吸附在固体表面的气体薄层。它的绝对灵敏度很高,可达 10^{-18} 克。它能分析固体和气体,分析液体则需冷冻。在同一张谱图上它可以提供定性、定量(或半定量)、价态或结构等方面的资料。当然,它也有不足之处,主要是相对灵敏度不高,当某元素与其它元素共存时,对大组分中痕量元素的分析灵敏度只能达到千分之几。在定量方面虽然已有不少成功的例子,但通常还不够精确。对溶液的分析要冷冻,亦不理想。

以下简单介绍X射线光电子能谱法(ESCA)应用于化学状态分析的基本原理,并举例说明。

一、基本原理

1. 电子结合能的测量

ESCA法最初是作为一种测量原子壳层电子结合能的技术而出现的。原子核外的电子处于一些不连续的轨道上绕核运转。通常用能级这一概念来代表某一轨道上电子能量的大小,这个能量就是电子结合能。根据Pauli不相容原理,每一个能级上最多只能容纳两个自旋相反的电子。核外电子从低到高逐步占据轨道能级,构成了电子壳层。在ESCA法中用特征X射线照射样品,使样品原子内的电子受激而抛出,然后测量抛出的电子的动能,由此计算该电子的结合能。如果激发光子的能量是 $h\nu$,抛出的光电子的动能是 E_k ,则电子结合能 E_b 可以用下述简化的式子计算:

$$E_b = h\nu - E_k$$

由于 $h\nu$ 是已知的, E_k 可以在实验中测得,所以 E_b 可以计算出来。ESCA是迄今为止测量电子结合能的最好的技术,它比X射线吸收法的测量结果要精确得多。它可以重现原子内层直至价层的全部能级结构,这就是ESCA法元素鉴定的依据。不同元素的电子结合能不一样,能在谱图中不同的位置出现特征峰。表1是周期表中18个元素的K层电子结合能的近似值^[1]。

表1 周期表中1—3周期元素的K电子结合能近似值(eV)

H 1							He 2
Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18

2. 电子结合能的化学位移

元素的电子结合能并不是绝对不变的。当原子参与化学反应时,价电子的分布起了变化。这种变化直接影响内层电子,使其结合能发生变化,这就是化学位移。结合能的化学位移是 ESCA 用于化学状态分析的依据。由于化学位移,同一元素处于不同氧化态(或不同化学环境)时它们的结合能就会出现差别,如果这种差别足够大,仪器分辨率也较好,则在谱图上能出现分开的峰。例如,在 NH_4NO_3 分子中有两个不同价态的 N 原子,因此在 NH_4NO_3 的光电子能谱图中出现两条 $\text{N}(1s)$ 电子峰,其一是 NO_3^- 中的 N, 结合能是 407.3 eV, 另一是 NH_4^+ 中的 N, 结合能是 402.5 eV, 两峰分开约 5 eV, 见图 1。两峰强度之比是 1:1, 这反映在 NH_4NO_3 分子中两种 N 原子的相对比例是 1:1。

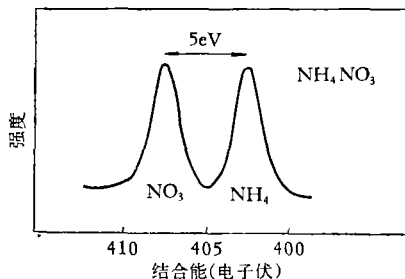


图 1 NH_4NO_3 中 $\text{N}(1s)$ 电子的化学位移

原子氧化态的变化主要是原子外层电子(特别是价电子)分布起了变化,但它却能引起内层电子结合能的移动,这一事实可作如下定性解释。原子内层电子同时受原子核的吸力和外层电子斥力的影响,如果原子价层发生氧化态变化,则价电子对内层电子的屏蔽效应减弱,内层电子的结合能增加。一般来说内层电子的结合能随原子氧化态的增加而增加。内层电子的结合能的化学位移可以用简单的模型来估计^[1]。首先考虑最简单的情况,假定价电子分布是一个球形的带电壳层,它的半径为 r , 如果从价层移去一电荷 q , 并把它移到无穷远,即剩下一个自由正离子,则内层电子的结合能改变量 $\Delta E = \frac{q}{r} - \frac{q}{\infty}$ 。假定 $r = 1 \text{ \AA}$, $q = 1$, 则 $\Delta E = 14 \text{ eV}$, 这就是说从价电子层移走一个电子在内层要引起 14 eV 的化学位移。实际情况比这个数值小得多,因为电子并不是移到无穷远,而是移到邻近的离子上,因此,能量改变应作修正: $\Delta E = \left(\frac{1}{r} - \frac{\alpha}{R}\right)q$, 其中 α 为马

德隆常数, R 是离邻近离子的距离。如果 $R = 3 \text{ \AA}$, $\alpha = 1.7$, 则 $\Delta E = 6 \text{ eV}$, 虽然比值仍偏大,但和实验值接近了一些。因为在上述处理中没有考虑原子轨道函数的重叠,所以有偏离。

在非离子型化合物(如有机化合物)中,化学位移的估计更为复杂。在有容易极化的电子云体系如 π 分子轨道的情形下,在某些距离的微扰能影响原子周围的电子密度。例如芳香族环在对位的改变能影响该环另一方的电子密度。因此,基于简单的静电模型来解释复杂的有机分子的化学位移显然是不够的。关于这方面的工作,本文不作介绍。

二、仪器设备

ESCA 谱仪主要由光源、样品室、电子能量分析器、探测器、记录和控制装置、真空机组以及外磁场屏蔽体系等部分组成,见图 2。光源用特征 X 射线,常用的是 Al 和 Mg 的 K_α 线(能量分别是 1487 eV 和 1254 eV)。X 射线激发样品,使其原子的内层电子发射出来,这些光电子通过狭缝进入电子能量分析器。该分析器有磁场式和静电式两种,通常采用静电式。分析器上加电压,通过电压扫描使不同能量的电子分别聚焦,并被探测器接收。探测器常用连续倍增的通道电子倍增器,以脉冲计数方式工作,信号输入记录显示系统。谱仪在高真空条件下工作。电子能量分析器要有磁屏蔽(用顺磁材料包封)。

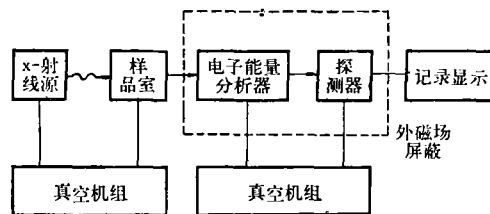


图 2 ESCA 仪器设备示意图

三、分析例子

1. 含氮化合物

T. Novakov 等人曾收集了一天多时间内的大气浮尘,分析了其中含氮化合物的化学状态,发现大小不一的微粒上的含氮化合物的化学状态有差别,一天内不同时间的这些化合物的状态也在改变^[3]。他们的研究表明,ESCA 在研究大气污染物相互作用动力学方面是有用的。

在他们的研究中,把大小不同的粒子分两类收集(0.6—2 微米和 2—5 微米)。用 ESCA 分析这两类粒子,记录含氮化合物中氮 1s 电子的谱图,见图

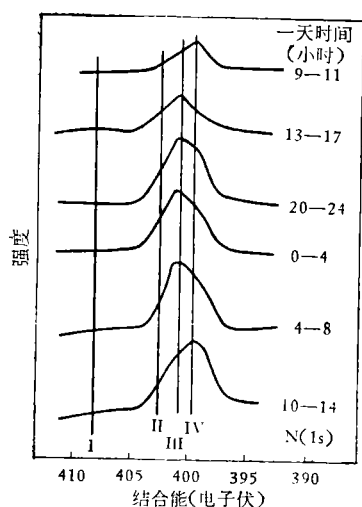


图 3 大气浮尘的氮 1s 电子能谱图
(粒子直径 0.6—2 微米)

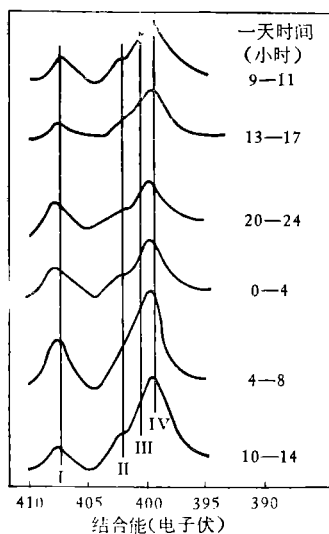


图 4 大气浮尘的氮 1s 电子能谱图
(粒子直径 2—5 微米)

3 和图 4。谱图表明大气浮尘中氮有四种化学状态。四种状态氮的 1s 电子结合能分别是 I. 407.3eV, II. 402.2eV, III. 400.8eV, IV. 399.0eV, 而其对应的四种含氮化合物是 I. 硝酸盐 (NO_3^-), II. 铵盐 (NH_4^+), III. 氨基化合物, IV. 含吡啶的化合物。

图 3 中六个样品在一天的不同时间内收集。样品的峰出现在 III 和 IV 处, 对应的是氨基化合物和吡啶化合物。这两峰的相对强度随时间而改变。样品中对应于 I (即硝酸盐) 的峰没有出现。

图 4 的六个样品中吡啶化合物占优势, 硝酸

盐(I)和铵盐(II)的氮 1s 峰也清楚地出现了。

对这些谱线进行分解, 比较各种组分的相对强度, 得到这四种含氮化合物的半定量分析结果。把两类粒子的四种组分的浓度对时间作图, 见图 5。由图 5 可知小粒子的吡啶并、氨基和铵的浓度比大粒子约大 5 倍。在这两类粒子中吡啶并和氨基化合物的浓度都比较大。

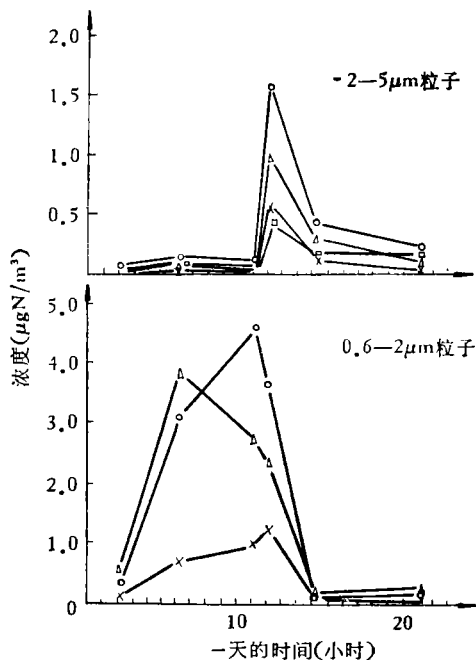


图 5 粒子中四种含氮化合物浓度随时间变化的情形
○吡啶并 △氨基 ×铵 □硝酸盐

由于含吡啶并和氨基官能团的化合物常被用作汽油添加剂, 因此这些化合物可能直接来自车辆排出的废气。从中午起小粒子的吡啶并和氨基化合物的浓度减少, 而此时大粒子上上述二者的浓度增加, 这可能是小粒子的凝结作用所致。铵可能直接来自车辆废气, 也可能是 NH_3 与大气中的酸性气体 (HCl 、 HNO_2 、 HNO_3) 起反应生成的。酸性气体 HNO_2 和 HNO_3 可能是 NO_x 大气光化学反应的产物。大粒子上的硝酸盐可能由于气相硝酸盐的吸附或含氮化合物的氧化作用。

2. 含硫化合物

大气污染物中硫可以多种状态存在, 过去由于分析硫的状态比较困难, 所以在化学分析中只以硫酸盐一种状态加以测定。

N. L. Craig 等用 ESCA 分析了大气浮尘中的含硫污染物^[4]。在同一城市不同地点收集样品, 分

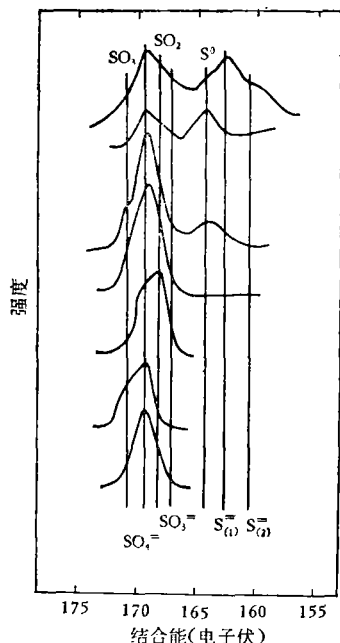


图 6 大气浮尘中含硫化合物的硫 2p 电子能谱图

析结果见图 6。图 6 表明,在有些地点的大气污染物中,硫除了 SO_4^{2-} 的状态外还有 SO_3 、 SO_3^{2-} 、 S^0 和两种硫化物(S^{2-})的状态。这说明如果用化学方法来分析含硫污染物,必须分别考虑硫酸盐和非硫酸盐。另一有意义的结果是,虽然在 SO_3 和 SO_3^{2-} 中硫的价态(四价)相同,在 SO_3 和 SO_4^{2-} 中硫的价态(六价)也相同,但 ESCA 能把吸附在粒子表面的 SO_3 和 SO_3^{2-} 与 SO_4^{2-} 区别开来。

L. D. Hulet 等测定了工厂的烟尘和家用煤炉烟尘中的含硫污染物^[5],指出由于工厂燃烧效率高所以硫主要以 SO_3 或 SO_4^{2-} 的状态存在,而家用煤炉燃烧效率低所以除硫酸盐外还有还原性硫化物和

亚硫酸盐的状态。这说明硫的状态与燃烧效率有关。经研究还发现,硫的化学状态和烟尘的元素有关。吸附在过渡金属氧化物(如 Fe_2O_3 和 MnO_2) 表面上的硫很快就能氧化成硫酸盐的状态,而吸附在碱土金属氧化物(如 CaO 和 MgO) 表面上的硫的氧化作用就慢得多。这说明有时粉尘元素能对低价硫的氧化起催化作用。

3. 其他污染物

Y. E. Araktingi 等用 ESCA 分析了大气污染物^[6],指出主要是氮、铅和硫的化合物,并认为铅的状态可能是 PbCl_2 + PbO_2 。还有人分析了砷污染的土壤试样^[7],发现土壤中的砷的 3d 电子结合能和 As_2O_3 的相近。其他例子不一列举。

由上述各例可以看出,ESCA 在污染研究中不仅可以指出大气中有害气体,有害化合物和有害金属粉尘是何种元素,而且还可以现场分析这些元素的化学状态,并监视它们的变化,研究它们的生成机理,制定有效的治理措施。无疑 ESCA 在环境化学的这些有关的研究领域中将会发挥它的作用。

参 考 资 料

- [1] Baker, A. D., et al., Photoelectron Spectroscopy, p. 2 (1972).
- [2] Hercules, D. M., Anal. Chem., 42, 20A (1970).
- [3] Novakov, T., et al., J. Colloid Interface Sci., 39, 225 (1972).
- [4] Craig, N. L., et al., Atmospheric Environment, 8, 15 (1974).
- [5] Hulet, L. D., et al., Determination of Air Quality, p. 179 (1972).
- [6] Araktingi, Y. E., et al., Spectrosc. Lett., 4, 365 (1971).
- [7] Hulet, L. D., et al., Appl. Spectroscopy, 25, 33 (1971).

活 化 分 析 简 介

柴 之 芳

(中国科学院高能物理研究所)

活化分析起源于本世纪三十年代,随着原子能等科学的发展,七十年代后活化分析大规模地渗入到各门学科。现在,活化分析已成为环境分析中的

一种重要手段。

本文将简单介绍活化分析的一些基础知识及其在环境监测中的用途。