

FT-IR Microscopy

作者

Mitsuhiko Morimoto

PerkinElmer, Inc.
Japan

Osamu Nagafuchi

Shiga Prefecture University



采用红外成像标准 方法检测空气中PM_{2.5}

背景

大气中污染物的数量及其对人类健康的影响正成为全球所关注的问题。

大气中的污染物主要来源于悬浮于大

气中的颗粒物(PM), 固体和液体小微粒。国际癌症研究机构(IARC)和世界卫生组织(WHO)把空气中的微粒指定为1号致癌物质。由于微粒的吸入, 它们有可能导致人类健康问题。微粒越小就越容易进入人的呼吸系统。根据颗粒物的粒径大小可以将它分为不同的种类, 比如PM₁₀(粒径小于10 μ m的颗粒)和PM_{2.5}(粒径小于2.5 μ m的颗粒)。PM_{2.5}是受人们特别关注的并且一直是许多健康研究的主题, 这些健康研究一般与呼吸道疾病和肺癌的增长有关联。

PM_{2.5}主要来源于工业燃烧、道路运输(燃料排放物), 化石燃料燃烧和小规模的垃圾焚烧。同时也有自然来源, 比如火山爆发和海洋飞沫。

由于PM对健康的影响, 各国政府已经创建了法规并对微粒的环境浓度设定了界限。不同区域的浓度界限如表1所示。

表1. 不同区域PM的浓度界限

		PM10	PM2.5
中国	年平均	70 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
欧盟	年平均	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
日本	年平均	N/A	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
韩国	年平均	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
美国	年平均	N/A	15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

N/A – 每日界限值代替年平均值

大气中的颗粒物有能力从它的起源点漂浮数百英里, 因此常常可以跨越领土的边界。

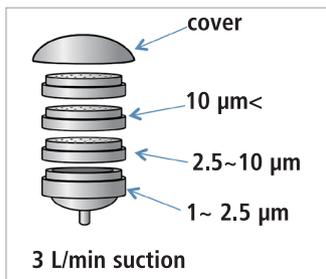
使用红外成像法对PM进行跨境研究

这篇应用文献将会通过傅里叶变换红外显微成像系统证明所得信息的实用性和有用性。在韩国, 中国和日本收集到的数据将会用于该项研究中。

测量大气中PM_{2.5}的参考方法是手动重量分析法。颗粒物样品的采集是通过泵让环境中的空气通过一个大小可选择的入口, 然后再经过一个过滤器。颗粒物的浓度是通过测定取样前后过滤器的质量变化决定的, 并且将结果与采集空气样品的体积结合起来。图1a展示了空气采集设备, 该设备包含一个阶式碰撞取样器和一个真空泵。图1b展示了阶式碰撞取样器的分解图。



图1a. 真空泵和阶式碰撞取样器图



1b. 阶式碰撞取样器

实验中使用的过滤器基质使用聚碳酸酯制成的, 它是一种适合于做红外透射测试的材料。阶式碰撞取样器分别部署在首尔、北京和东京三个地方, 通过把它们放置在所选建筑物的窗外进行取样, 真空取样泵取样时间为半天, 设置速率为3L/min。在北京的取样示意图如图2所示。



图2. 北京的大气取样装置

一旦采样完成, 聚碳酸酯过滤基质就应被马上取下用于分析。标准的重力分析技术能够确定在采样时间内收集到PM_{2.5}的总质量。然而, 这种方法不能确定颗粒物的化学组成。红外光谱技术能够同时对现有材料进行化学定性和定量分析。图3是所收集到大气样品中PM_{2.5}的一张红外光谱图。

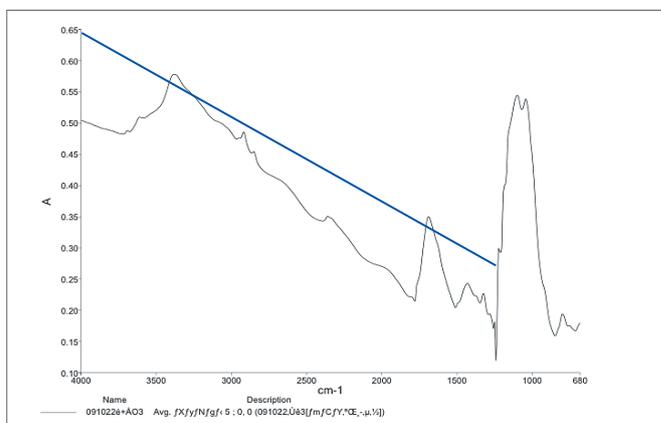


图3. PM_{2.5}的红外吸收谱图, 基线斜率主要是由于炭黑引起的

PM_{2.5}主要由硝酸盐、硫酸盐、炭黑和有机碳组成。除了炭黑之外，红外光谱对这些成分都有独特的吸收。由于炭黑对红外光的散射，炭黑颗粒的存在会导致红外谱图出现基线斜率。本实验，我们通过PerkinElmer的Frontier红外光谱仪收集样品光谱，这台红外红外光谱仪可以配备一台Spotlight400红外显微成像系统，如图4所示。



图4. PerkinElmer Frontier FT-IR和Spotlight 400

Spotlight 400可以收集样品的红外化学成像信息。在PM_{2.5}的分析中，Spotlight 400能够测定沉积在聚碳酸酯过滤基质上的颗粒的空间分布，也可对单个颗粒进行识别。通过仪器内部的照相机可以先扫描样品的可见光图像，然后收集

整个可见光图像范围内样品的红外光谱图和化学成像图。收集整个过滤器基质上的颗粒样品最多需要5分钟，仪器参数设置见表2。

表2. PM_{2.5}红外成像测试条件

测试条件	
测试方法	透射式成像法
分辨率	16cm ⁻¹
每个像素点扫描次数	1
扫描波数范围	4000-680 cm ⁻¹
扫描样品大小	1000 μm × 1000 μm
像素点大小	6.25 μm × 6.25 μm
背景	聚碳酸酯薄膜
总波谱数	23600
测试时间	大约5分钟

从北京、首尔和东京三个地方收集的颗粒的红外化学成像图如图5所示。可见光图像展示了颗粒物在过滤器上的分布，红外成像图展示了不同组分的空间分布。红外成像图可以表示为谱图红外区域的总吸收，通过选择合适的波长范围也可表示为颗粒物中不同的组分吸收图。同时，在红外成像图中每一个像素点(每隔6.25 μm)都有一张完整的可以使用的红外谱图。每个单一组分的红外图像吸收图都直接与该组分的浓度相关，可通过图像中像素点的比色刻度尺表示。

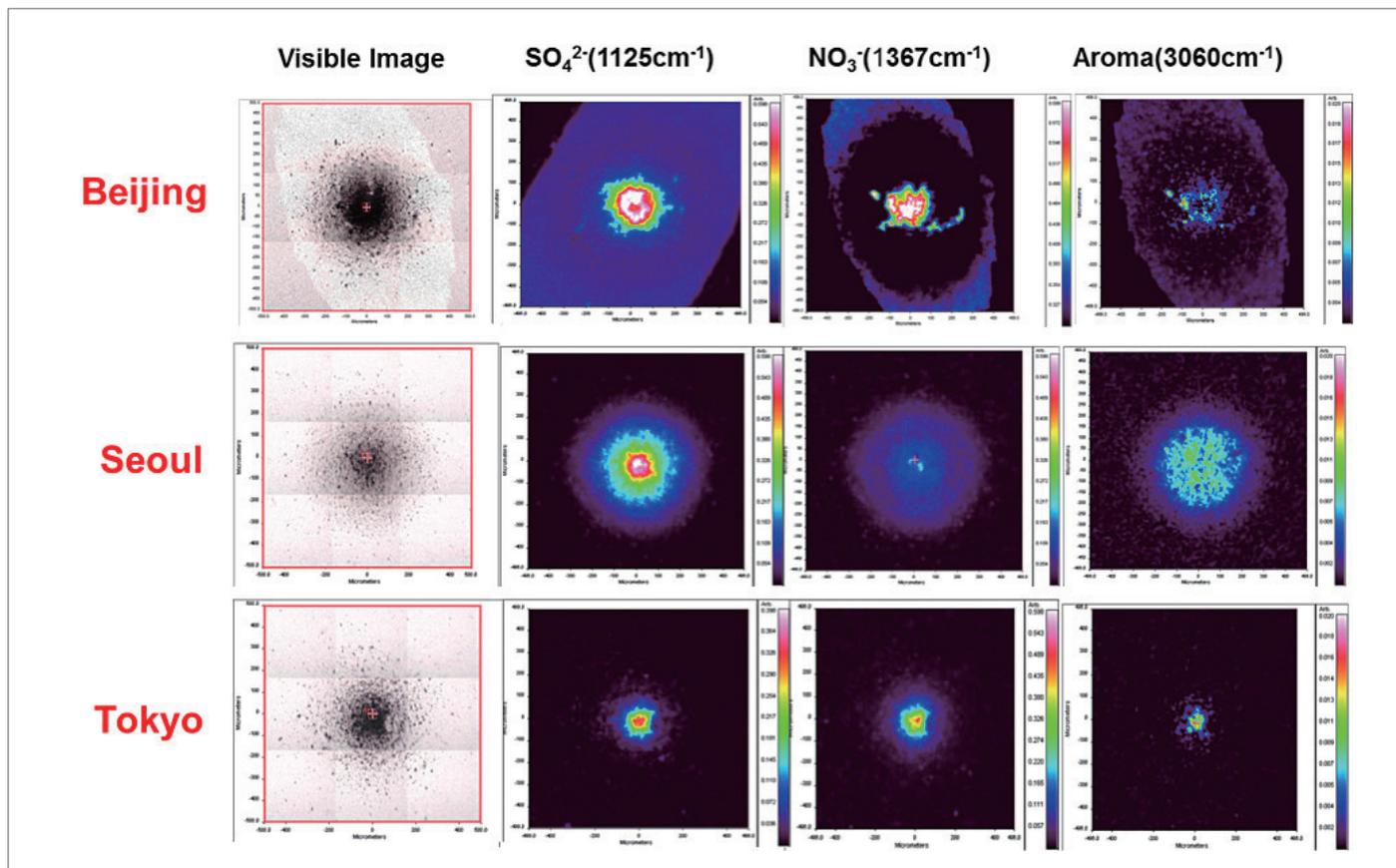


图5. 可见光图像(左列)和PM_{2.5}中单一组分的红外图像

可见光图像显示, 在实验过程中北京地区收集的PM_{2.5}的总量要多于其它地区。如果使用传统的重力分析法, 这是我们可以得到的唯一信息。化学成像法还可以提供关于不同地区颗粒物化学性质等其他相关信息。

离子浓度的含量测定

分别尝试10次不同的实验并收集红外谱图数据, 然后使用离子色谱法离线测定过滤器上各种离子的浓度。利用光谱定量软件中PLS1定量算法, 将红外光谱所得结果与离子色谱所得结果进行拟合, 得到过滤器上各种离子浓度的校正曲线, 如图6所示。

红外光谱测量值与通过离子色谱测得的标准参考值的校正曲线显示了良好的相关性(硫酸根离子: 0.9854, 硝酸根离子: 0.9578), 这表明通过红外成像数据可以准确的预测出收集到的PM_{2.5}中各种离子的浓度。将这些校正曲线用于以上三个地方收集得到的数据中, 得到的结果如图7所示。

从红外成像得出的离子浓度和有机碳这些数据表明, 在测量的这段时间内, 并没有比较严重的PM_{2.5}跨境污染, 尤其是进入东京地区的。

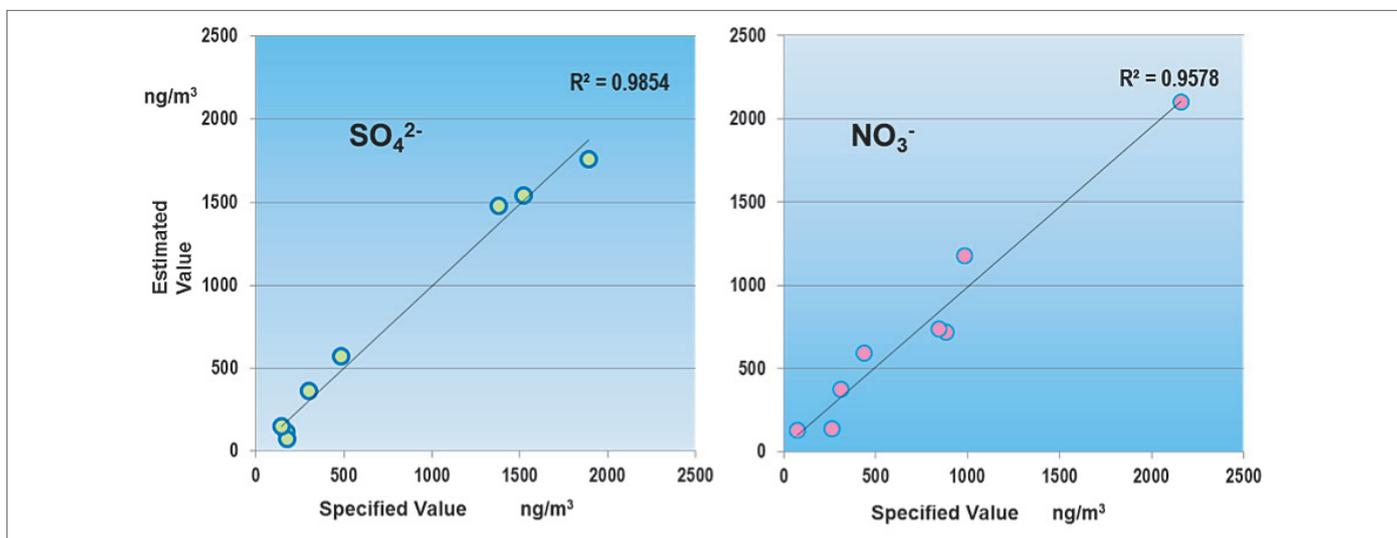


图6. 红外预测值VS离子色谱参考值

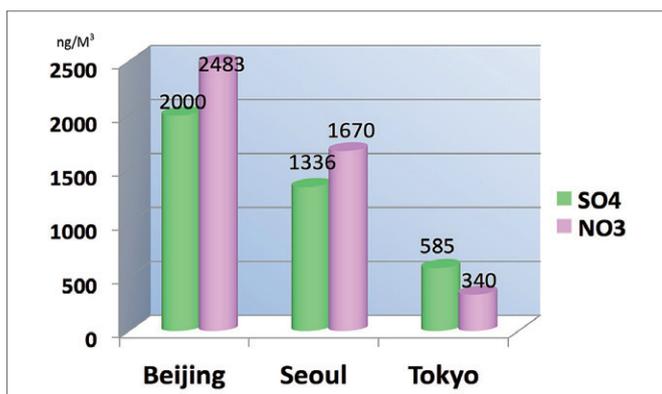


图7. 3个地方PM_{2.5}中离子的定量测定

结论

测定PM_{2.5}的标准重量分析法用于给出所收集PM_{2.5}的总重量。通过给出所收集颗粒中单个类型材料的相关信息, 红外成像法拓展了测量的多样性。红外成像实验所得到的数据不仅能够定性(颗粒物的组成分析), 而且还能够通过校正给出现有组分的定量信息。红外成像测量仅仅需要5分钟, 然而离子色谱需要溶剂萃取颗粒物, 分析一个样品需要大约20-25分钟。

另外, 红外图像的结果能够立即以清晰可视化的方式显示出PM_{2.5}的污染等级。

这篇应用文献中所展现出的数据表明, 在这些研究期间, 没用明显的跨境污染物从高污染地区进入东京地区。

珀金埃尔默仪器(上海)有限公司
地址: 上海 张江高科技园区 张衡路1670号
邮编: 201203
电话: 021-60645888
传真: 021-60645999
www.perkinelmer.com.cn



要获取全球办事处的完整列表, 请访问<http://www.perkinelmer.com.cn/AboutUs/ContactUs/ContactUs>

版权所有 ©2014, PerkinElmer, Inc. 保留所有权利。PerkinElmer® 是PerkinElmer, Inc. 的注册商标。其它所有商标均为其各自所有者或所有者的财产。