

**О.В. Шуваева, К.П. Куценогий, В.И. Резчиков, В.Б. Барышев, А.И. Смирнова,
Л.Д. Иванова, В.Ф. Сухоруков**

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В РАМКАХ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Проведено сопоставление результатов элементного анализа атмосферных аэрозолей зимнего периода в фоновой точке Новосибирской области, полученных четырьмя независимыми инструментальными методами. Показано, что в ряде случаев имеют место систематические погрешности, обусловленные особенностями применяемых методов. Представлены результаты статистической обработки полученных данных после их приведения к нормальному распределению.

Введение

Влияние аэрозолей на качество воздушной среды, атмосферные процессы и климат на локальном, региональном и глобальном уровне определяется спектром размеров, концентрацией, химическим составом и морфологией частиц [1]. Химический состав по отдельным компонентам варьируется в интервале концентраций от $n \cdot 10^{-9}$ до $n \cdot 10\%$ мас., что создает значительные проблемы для аналитического обеспечения исследований, связанных с атмосферными аэрозолями.

В практике элементного анализа аэрозолей широко применяются современные высокочувствительные инструментальные методы: нейтронно-активационный (ИНАА) и рентгенофлюоресцентный анализ (РФА), атомно-эмиссионная спектроскопия (АЭС) с различными источниками возбуждения спектров (индуктивно связанная плазма, дуга постоянного тока и др.). Как одноэлементный метод гораздо реже применяют атомно-абсорбционную спектрометрию (ААС) в пламенном и электротермическом вариантах. Каждый из аналитических методов имеет свои преимущества и ограничения и, как следствие, различные источники систематических погрешностей, которые могут привести к получению ошибочных данных. Для целей анализа взвешенных частиц атмосферных аэрозолей, полученных при прокачивании воздуха через фильтры из различных материалов (например, Whatman-41), наиболее подходящими являются методы ИНАА и РФА с использованием синхротронного излучения (РФА СИ), позволяющие определять до 40 элементов одновременно на уровне от $0,1n$ до $n \cdot 10^{-5}$ мкг/м³ без предварительной пробоподготовки. Однако следует очень критично оценивать результаты определения низких концентраций элементов, полученные с помощью одного-единственного метода анализа, особенно при отсутствии стандартных образцов состава [2]. Межлабораторный анализ позволяет устранить эти проблемы, а также в значительной степени снизить риск получения ошибочных данных, обусловленный систематической составляющей погрешности аналитического метода.

В настоящей статье представлены результаты межлабораторного анализа атмосферных аэрозолей зимнего периода, отобранных на юге Новосибирской области.

Экспериментальная часть

Пробоотбор. Пробы воздуха отбирались на станции около села Карасук в период времени с 05.02 по 03.03.1992 г. путем прокачивания через фильтр Whatman-41 при постоянном давлении без разделения по размерам. Размер фильтра 500 см², суммарный объем воздуха 700 м³. Анализу подвергались отдельные части одного и того же фильтра. Величина контрольного опыта оценивалась по чистому фильтру. Концентрация элемента в аэрозоле рассчитывалась по формуле

$$C_i = 500 \left(\frac{M_i}{S_i} - \frac{M_\phi}{S_\phi} \right) / V,$$

где C_i – концентрация i -го элемента в атмосферном аэрозоле, мкг/м³; V – объем воздуха, прошедшего через фильтр; M_i, M_ϕ – содержание i -го элемента в образце и материале фильтра соответственно; S, S_ϕ – площади образца и чистого фильтра.

Пробоподготовка. Для перевода в раствор фильтры с аэрозолем разлагали в замкнутом объеме* смесью концентрированных фтористо-водородной и азотной кислот в соотношении 1:10 по объему в течение 3 ч при температуре 100°C под ИК-лампой. После отделения от незначительного осадка белого цвета полученный раствор использовали для АЭС- и ААС-анализа. Аналогичная процедура с чистым фильтром была применена для оценки контрольного опыта.

В работе применялись следующие методы анализа.

Нейтронно-активационный (ИНАА)

Прямой анализ фильтров, спрессованных в таблетки диаметром 10 мм после облучения потоком тепловых нейтронов 2×10^{13} н/(см²·с). Время облучения – 1 мин для короткоживущих изотопов и 48 ч для долгоживущих. Стандартные образцы СТА-FFA-1, СТА-АС-1 (Польша), SOIL-S (МАГАТЭ), GM (Германия), СБМТ-02 (Россия) [3]. Измерение наведенной активности проводили с помощью гамма-спектрометра LP-4900 «Nokia» и Ge–Li-детектора ГТК-80В. Относительная погрешность анализа – 0,15–0,20.

Приведены результаты, полученные в двух независимых лабораториях ИНАА₁ и ИНАА₂.

Рентгенофлуоресцентный анализ с применением синхротронного излучения (РФА СИ)

Прямой анализ фильтра в специальной кювете. Пучок синхротронного излучения 25–20 кэВ, диаметром 1,4 мм. Для легких элементов (Са–Na) энергия возбуждения 10–16 кэВ. В качестве образцов сравнения использовали фильтры Whatman-41 с нанесенными растворами солей Са, Сг, Fe, Cu, Zn и Sr для калибровки К-серии рентгеновской флуоресценции, для остальных элементов применялась техника экстраполяции [4].

Атомно-эмиссионная спектроскопия с дуговым возбуждением спектров (АЭС)

Анализ графитового концентрата примесей, полученного в результате упаривания раствора после озонения фильтра. Использовали кварцевый спектрограф ИСП-28 с дуолинзовой системой освещения щели шириной 10 мкм при времени экспозиции 8 с. В качестве образцов сравнения применяли графитовый порошок с нанесенными растворами солей элементов. Относительное стандартное отклонение 0,30–0,50.

Атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС)

Анализ раствора после озонения фильтра. Использовали модель Perkin-Elmer 303. Стандартные водные растворы солей применялись для калибровки. Относительное стандартное отклонение для пламенного варианта (Са, Mg, Fe, Zn) составляло 0,05±0,08, для электротермического (Pb, Mn, Сг, Sb и др.) – 0,15±0,20.

Результаты и обсуждение

Статистической обработке подвергались результаты, полученные четырьмя и более методами. На рисунке представлены кривые распределения частот для Сг, Mn, Fe, Zn, Cu, Са, Na, Al, V в логарифмических координатах. Наличие нескольких максимумов в распределениях Al, V и Са демонстрирует их сложный характер, обусловленный неоднородностью полученных данных. Это связано с высокой случайной погрешностью определения распространенных элементов (Са и Al) за счет дисперсии контрольного опыта. Для V в области концентраций $n \cdot 10^{-3}$ мкг/м³ при приближении к пределу обнаружения аналитического метода вероятно не только возрастание случайной погрешности, но и появление систематической составляющей.

* В эксперименте была использована посуда из политетрафторалкоксиэтилена (PFA) компании VitLab (Германия).

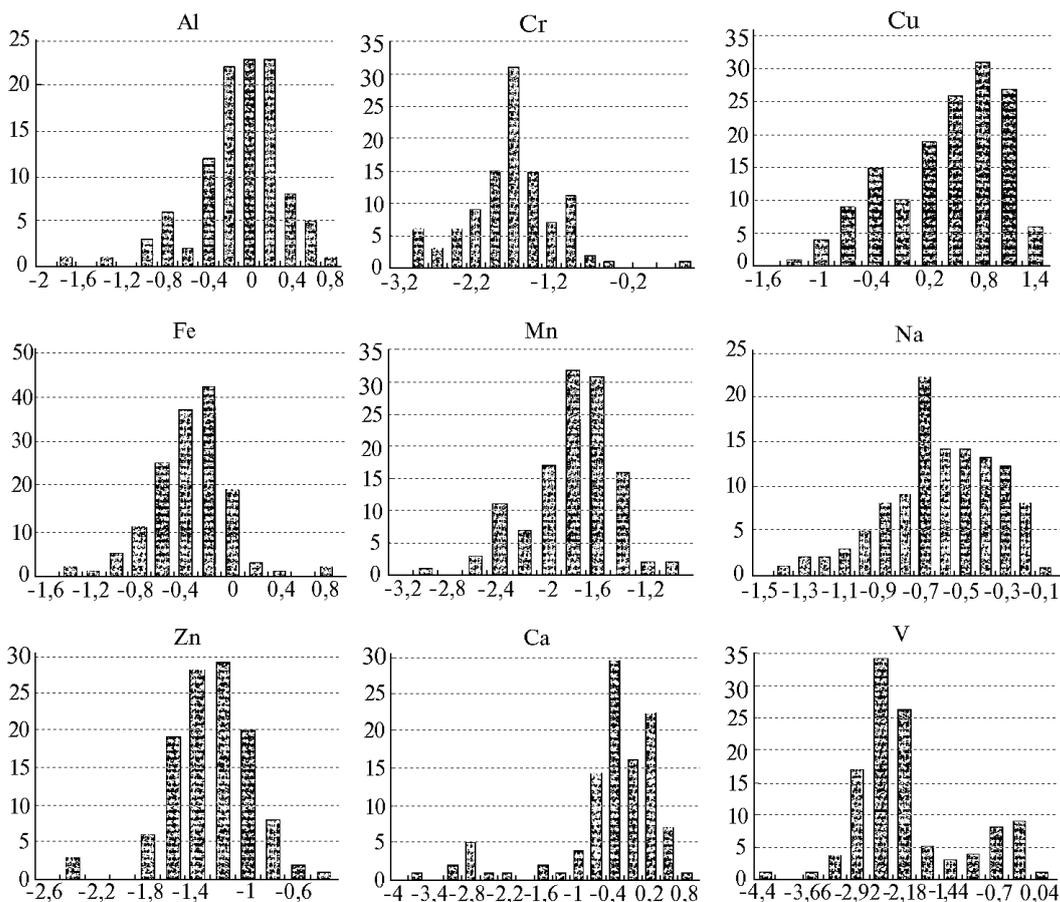
Асимметрия логнормального распределения Cu с правосторонним максимумом указывает на присутствие систематических погрешностей одного знака. Причины их появления могут быть различными, однако наиболее вероятным представляется отсутствие соответствия между калибровочными и анализируемыми образцами при применении прямого варианта анализа (ИНАА, РФА СИ).

Усредненные результаты элементного анализа для каждого из методов (средние геометрические) и их средние квадратичные погрешности, рассчитанные в соответствии с [5], приведены в таблице.

Как видно из таблицы, результаты определения элементного состава атмосферных аэрозолей, полученные различными аналитическими методами, в целом демонстрируют удовлетворительное согласие в пределах доверительного интервала, не превышающего 50%.

Элементный состав аэрозоля (с. Карасук, 1992): C – среднее геометрическое, мкг/м³; S_{lgC} – среднеквадратическое отклонение lgC; n – число измерений

Элемент	Метод														
	ИНАА ₁			ИНАА ₂			РФА СИ			ААС			АЭС		
	C	S_{lgC}	n	C	S_{lgC}	n	C	S_{lgC}	n	C	S_{lgC}	n	C	S_{lgC}	n
Mn	0,021	1,76	30	0,026	1,76	30	0,029	2,76	24	0,019	2,25	13	0,015	2,44	25
Cr	0,019	3,14	30	0,023	2,79	30	0,067	2,93	17	–	–	–	0,034	4,94	30
Fe	0,315	1,78	30	0,674	1,48	30	0,819	1,49	28	0,567	1,69	30	0,584	3,13	30
Al	0,94	1,73	30	1,38	1,79	29	–	–	–	1,14	3,39	22	1,06	4,72	29
Zn	0,048	1,88	30	0,123	1,72	30	0,078	1,67	28	0,047	2,34	28	–	–	–
Ca	0,52	1,75	27	0,004	3,93	12	2,46	1,38	28	0,49	2,17	26	0,91	2,6	13
Na	0,23	1,97	29	0,31	1,97	27	–	–	–	0,24	1,75	30	–	–	–
Cu	2,9	4,1	30	3,8	4,18	30	5,3	3,69	28	3	5,06	30	2,8	3,94	30
V	0,007	1,78	30	0,009	1,92	28	0,24	3,29	28	0,003	2,79	27	–	–	–



Логнормальные распределения результатов определения элементного состава зимнего аэрозоля (с. Карасук, 1992)

В отдельных случаях наблюдаются значительные расхождения, обусловленные систематическими погрешностями применяемых методов (Са – ИНАА₂, РФА СИ, V – РФА СИ). Следует отметить, что отклонения данных РФА СИ по большинству элементов от генеральных средних геометрических наиболее значимы, что связано с рядом технических особенностей метода (нестабильность пучка синхротронного излучения), а также с отсутствием соответствия калибровочных образцов реальным объектам анализа.

Заключение

Представленные в настоящей статье результаты межлабораторного эксперимента по характеристике элементного состава атмосферных аэрозолей наглядно подтверждают важность и сложность получения достоверной информации об их составе. В то же время только «правдивые» данные могут служить базисом при моделировании атмосферных явлений на локальном, региональном и глобальном уровне. При выборе методов анализа для изучения мониторинга окружающей среды необходим тщательный и взвешенный подход, что наиболее актуально при отсутствии стандартных образцов состава.

1. Куденогий К. П. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 8. С. 1015–1021.
2. Tolg G., Tschorel P. // *Analyt. Sciences*. 1987. V. 3. P. 199–208.
3. Колесов Г. М. Активационный анализ в защите окружающей среды. ИОЯИ, Дубна, 1993. С. 261–273.
4. Baryshev V.B., Bufetov N.S., Koutzenogii K.P. et al. // *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res.* 1995. A 359. P. 297–301.
5. Доерфель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969. 247 с.

Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск
Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск
Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, г. Новосибирск
Институт ядерной физики, г. Томск
Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию
16 января 1997 г.

O.V. Shuvaeva, K.P. Koutzenogii, V.I. Rezhnikov, V.B. Baryshev, A.I. Smirnova, L.D. Ivanova, V.F. Sukhorukov. **Multielemental Characterization of the Atmospheric Aerosols in the Framework of Interlaboratory Experiment.**

Interlaboratory comparisons of elemental composition of winter atmospheric aerosols from Siberia have been done using four independent analytical methods. It has been shown that in some cases the systematic errors take place due to method's peculiarities. The results of statistical evaluation of data obtained are presented.