

А.Н. Смагунова, О.М. Карпукова, Е.Н. Коржова, В.А. Козлов, О.В. Кузнецова

Использование рентгеноспектрального метода для анализа атмосферных аэрозолей

Иркутский государственный университет

Поступила в редакцию 17.09.2001 г.

Приведены результаты исследований по определению металлов в атмосферных аэрозолях, собранных на фильтр. Сопоставлено качество отечественных (АФА-ХА и ФПП) и зарубежных (Ватман-41) фильтров и даны рекомендации по отбору проб атмосферных аэрозолей для последующего анализа их методом рентгеноспектрального анализа. Разработаны и метрологически исследованы методики рентгеноспектрального определения V, Mn, Fe, Ni, Zn и Pb в городских и промышленных аэрозолях.

Для определения элементного состава атмосферных аэрозолей эффективно использовать рентгеноспектральный метод анализа (РСА), достоинствами которого являются многоэлементность, возможность анализа непосредственно фильтров, нагруженных аэрозолями, и, как следствие, экспрессность и производительность [1, 2]. В отечественной аналитической практике РСА нечасто применяют для контроля загрязнения атмосферного воздуха. В настоящей статье рассмотрены источники погрешностей и описаны методики РСА атмосферных аэрозолей.

Оценка погрешности пробоотбора

Важнейшим этапом контроля загрязнения атмосферного воздуха является отбор проб. Качество его выполнения зависит от многих факторов: количества собираемого материала и размера его частиц, физико-химических свойств аспирационных фильтров и типа пробоотборника, скорости прокачивания воздуха через фильтр, атмосферных условий и пр. Поэтому вначале оценили качество аспирационных фильтров. Исследования провели для отечественных фильтров АФА-ХА, ФПП и зарубежных Ватман-41, установив загрязнение их элементами, рентгеновские спектры которых расположены в интервале длин волн 0,08–0,26 нм.

Критерием оценки качества фильтров служила стабильность найденного для них отношения $I_{\text{л}}/I_{\text{р}}$, где $I_{\text{л}}$, $I_{\text{р}}$ – интенсивность рентгеновского излучения, зарегистрированная соответственно на месте аналитической линии элемента и рядом с ней. Выбор такого параметра обусловлен тем, что колебания $I_{\text{л}}$ для разных фильтров могут быть связаны с изменением содержания элементов в них и с вариациями их поверхностной плотности ($P_{\text{с}}$). Величина $I_{\text{р}}$ также зависит от $P_{\text{с}}$, поэтому вариации отношения $I_{\text{л}}/I_{\text{р}}$ будут определяться, в основном, изменением содержания примесных элементов в фильтрах.

Эксперимент по оценке качества фильтров планировали по схеме двухфакторного дисперсионного анализа [3]. Для этого из разных партий фильтров каждого изучаемого типа отобрали по несколько фильтров. От каждого из них дважды измерили значения $I_{\text{л}}$ и $I_{\text{р}}$ на спектрометре VRA-30 (рентгеновская трубка с Rh-анодом, напряжение 35 кВ, ток 40 мА). Суммарную погрешность эксперимента S_{Σ} разлагали на составляющие:

$$S_{\Sigma}^2 = S_{\text{рв}}^2 + S_{\text{рф}}^2 + S_{\text{рп}}^2,$$

где $S_{\text{рв}}$ – относительное стандартное отклонение (ОСО), характеризующее воспроизводимость измерения параметра $I_{\text{л}}/I_{\text{р}}$ от одного фильтра; $S_{\text{рф}}$, $S_{\text{рп}}$ – ОСО, определяющие различия значений $I_{\text{л}}/I_{\text{р}}$, измеренных от фильтров соответственно одной и разных партий.

Результаты дисперсионного анализа показали, что ОСО $S_{\text{рв}}$ изменяется от 0,007 до 0,054, увеличиваясь, как правило, с возрастанием длины волны измеряемого излучения. На фоне воспроизводимости аналитических параметров только для Fe в фильтрах ФПП оказалось значимым ОСО $S_{\text{рф}}$, равное 0,038. Погрешности $S_{\text{рп}}$ выявились для Fe в фильтрах всех типов ФПП, АФА-ХА и Ватман-41 и составили соответственно 0,16; 0,036 и 0,022; для Vg в фильтрах ФПП $S_{\text{рп}} = 0,046$ и для Mn в фильтрах АФА-ХА $S_{\text{рп}} = 0,036$. Таким образом, наиболее низким качеством с точки зрения пригодности для РСА обладают фильтры ФПП, качество фильтров АФА-ХА и Ватман-41 примерно одинаковое.

На основании полученных результатов даны рекомендации по отбору проб аэрозолей на фильтры с целью их последующего РСА:

– пробы аэрозолей лучше отбирать на фильтры АФА-ХА и Ватман-41, при их отсутствии можно использовать фильтры ФПП, но необходимо увеличить массу отбираемой пробы;

– для учета нестабильности поверхностной плотности фильтров следует применять способ стандарта-фона;

– при РСА аэрозолей в качестве фоновых образцов следует использовать чистые фильтры из той же партии, которая использовалась при отборе проб.

Для оценки погрешности пробоотбора (S_{ro}) были спланированы два эксперимента по схеме дисперсионного анализа и поставлены на двух постах Гидрометцентра г. Иркутска. На первом посту поставили однофакторный эксперимент с целью выделения только величины S_{ro} : квазисовременно (прокачивали воздух в течение 25–30 мин через один фильтр, убрали его, тотчас же ставили другой и прокачивали через него воздух) отбирали две пробы аэрозоля и каждую пробу дважды независимо анализировали методом РСА. На втором посту поставили двухфакторный эксперимент: кроме S_{ro} выделяли значение S_{rn} , характеризующее неравномерность распределения материала по фильтру. При таком плане квазисовременно отбирали две пробы, каждую пробу делили на две части и каждую часть дважды независимо анализировали. Пробы аэрозолей отбирали на фильтры АФА-ХА, при этом на первом посту объем воздуха, прокачиваемого через фильтр, измеряли автоматически, на втором – вручную; объем воздуха, прошедший через фильтр, варьировал от 10 до 30 м³. Диапазоны изменения содержания определяемого элемента на фильтре, его пределы обнаружения и значения погрешностей приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, наименьшие значения S_{rn} и S_{ro} получены для Fe, среднее содержание которого в аэрозолях, собранных на фильтрах, на порядок выше среднего содержания других элементов. Погрешности отбора проб на втором посту оказались в 2 раза выше, чем на первом. Причины этого не установлены.

образцы сравнения (ОС), моделирующие аэрозоли, собранные на фильтр. Нами испытаны три приема изготовления таких ОС. Первый прием заключается в нанесении стандартных растворов определяемых компонентов на целлюлозные фильтры марки «синяя лента». Выбор последних обусловлен равномерностью распределения раствора по фильтру и сохранением качества его поверхности после высыхания [4]. Экспериментально установлено, что при использовании бумажного диска диаметром 50 мм оптимальный объем наносимого раствора составляет 0,1 мл. Существенным недостатком таких ОС является их неадекватность реальным пробам аэрозолей, где соединения металлов обычно входят в состав твердых аэрозольных частиц.

Основными источниками загрязнения атмосферы являются почвенная пыль, выбросы промышленных предприятий, поэтому в качестве порошкового носителя частиц аэрозоля предложили использовать материал государственных стандартных образцов (ГСО) состава почв и золы уноса углей. Для приближения содержания компонентов к составу аэрозолей атмосферы городов и рабочей зоны предприятий в материал ГСО добавляли соединения металлов.

Из указанных порошковых смесей готовили два типа ОС в виде осадков на фильтре (прием 2) и полимерных пленок (прием 3). На диск (диаметр 36 мм) фильтровальной бумаги марки «синяя лента» с помощью специально сконструированной фильтровальной установки осаждали порошок массой ≤ 5 мг. Для предотвращения осыпания материала с фильтра влажный слой порошка покрывали тонким слоем водорастворимого клея. Для получения ОС на основе полимерной пленки разработана оригинальная технология, позволяющая готовить образцы с нагрузкой частиц аэрозолей от 20 до 500 мкг/см².

Таблица 1

Оценка погрешностей отбора проб аэрозолей

План эксперимента	Элемент	Диапазон содержания на фильтре, мкг/см ²	Предел обнаружения, мкг/см ²	Оценка погрешности			
				S_{rn}	S_{ro}	S_{rn}	$S_{r\sigma}$
Пост 1	Pb	0,10–0,44	0,09	0,17	–	0,28	0,33
	Zn	0,10–0,35	0,03	0,14	–	0,19	0,24
	Fe	0,9–4,5	0,06	0,037	–	0,09	0,10
	Mn	0,02–0,49	0,03	0,26	–	0,33	0,42
Пост 2	Pb	0,09–0,25	0,09	0,43	н/з	н/з	0,43
	Zn	0,09–0,31	0,03	0,14	н/з	0,49	0,51
	Fe	0,5–8,2	0,06	0,025	0,063	0,19	0,20
	Mn	0,12–0,37	0,03	0,079	0,21	н/з	0,22

Примечание. н/з – погрешность незначима.

Градуирование методик РСА

Градуирование методик РСА нагруженных аспирационных фильтров и проверка правильности их результатов затруднены из-за отсутствия отечественных стандартных образцов, адекватных реальным пробам аэрозолей. Для этого обычно используют синтетические

Для оценки качества приготовления экземпляров ОС (S_{rn}) планировали эксперимент по одноступенчатой схеме дисперсионного анализа. При этом испытали два способа анализа: прямой внешний стандарт (ПВС, $I_{л}$) и способ стандарта-фона (СФ, $I_{л}/I_{р}$). Как видно из данных табл. 2, ОСО S_{rn} , характеризующее нестабильность приготовления различных

Таблица 2

Оценка погрешности приготовления ОС ($S_{r\Sigma}^2 = S_{rв}^2 + S_{rп}^2$)

Прием изготовления ОС	Метод анализа	Компоненты погрешности	ОСО при определении			
			Pb	Zn	Fe	Mn
1	ПВС	$S_{rв}$	0,068	0,069	0,095	0,037
		$S_{rп}$	н/з	0,081	н/з	0,043
		$S_{r\Sigma}$	0,068	0,106	0,095	0,056
2	ПВС	$S_{rв}$	0,032	0,037	0,034	0,024
		$S_{rп}$	0,083	0,085	0,053	0,082
		$S_{r\Sigma}$	0,089	0,093	0,064	0,085
	СФ	$S_{rв}$	0,042	0,067	0,028	0,025
		$S_{rп}$	0,057	0,069	0,033	0,079
		$S_{r\Sigma}$	0,071	0,094	0,043	0,083
3	ПВС	$S_{rв}$	0,024	0,008	0,020	0,033
		$S_{rп}$	0,043	0,047	0,026	0,056
		$S_{r\Sigma}$	0,049	0,049	0,032	0,065
	СФ	$S_{rв}$	0,039	0,016	0,034	0,036
		$S_{rп}$	н/з	0,027	н/з	н/з
		$S_{r\Sigma}$	0,039	0,031	0,034	0,036

типов ОС, не превышает 0,09. При использовании способа СФ погрешность получения пленочных ОС, в основном, незначима на фоне погрешности ($S_{rв}$) воспроизводимости измерения аналитического параметра. Для ОС в виде осадков на фильтре применение способа СФ менее эффективно.

На основании проведенных исследований рекомендовано для градуирования методик РСА аэрозолей, нагруженных на фильтры, использовать ОС, приготовленные приемами 1 или 3. Для учета неоднозначности условий получения индивидуальных экземпляров ОС, а также различия физико-химических характеристик нагруженных аспирационных фильтров и ОС следует применять способ стандарта-фона.

Метрологические исследования методик анализа

С учетом полученных рекомендаций разработаны две методики рентгеноспектрального определения V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb в аэрозолях. Одну из них применили для анализа атмосферных аэрозолей населенных пунктов Иркутской области. Пробы аэрозолей отбирали в соответствии с «Программой наблюдений за содержанием бенз(а)пирена, металлов и пылью в воздухе», разработанной Главной геофизической обсерваторией им. А.И. Воейкова (г. Санкт-Петербург). Градуировочные функции строили с помощью ОС, приготовленных согласно приему 1. Некоторые результаты анализа помещены в табл. 3.

Другую методику использовали для анализа аэрозолей рабочей зоны различных предприятий цветной металлургии, отобранных на фильтры АФА-ВП-20 вблизи стационарных источников (табл. 4). Для градуирования этой методики применили пленочные ОС (прием 3). При этом в качестве порошкового носителя частиц аэрозоля использовали смесь ГСО золы уноса углей ЗУА-1 и соединений цветных металлов.

Провели метрологические исследования разработанных методик РСА. Воспроизводимость результатов

Таблица 3

Сопоставление результатов анализа городских аэрозолей

Метод анализа	Содержание компонентов, мкг/м ³				
	Mn	Fe	Ni	Zn	Pb
РСА	0,17	3,73	0,023	0,26	0,26
АЭСА	0,17	3,8	0,037	0,14	0,13
РСА	0,18	4,39	0,032	0,25	0,21
АЭСА	0,18	4,3	0,024	0,12	0,094
РСА	0,11	2,05	0,015	0,27	0,28
АЭСА	0,043	1,8	н/о	0,10	0,052
Воспроизводимость РСА, $S_{rв}$	0,13	0,02	0,20	0,05	0,24

характеризуется ОСО, равным 0,02–0,5 в зависимости от содержания компонента на экспонированном фильтре. Для проверки правильности результаты РСА 3-месячных проб городских аэрозолей сопоставляли с данными атомного эмиссионного спектрального анализа (АЭСА), выполненного в НПО «Тайфун» (г. Обнинск) (табл. 3). Наблюдается удовлетворительное согласие данных. Пробы производственной пыли проанализированы с помощью методики атомного абсорбционного анализа (ААА) (РД 52.04.186-89) [5].

Из данных табл. 4 видно, что наблюдается существенное отличие результатов РСА и ААА для Pb, Cu и Fe. Это расхождение может быть обусловлено неполным разложением проб аэрозолей по указанной методике ААА. Оставшийся после растворения золы осадок кремневой кислоты удерживает заметные количества указанных компонентов. Для подтверждения данного предположения качественно исследовали осадки на фильтре с помощью метода РСА и установили, что они содержат Pb, Cu, Fe. Это согласуется с информацией, приведенной в монографии [6].

Наибольшее отличие данных ААА, АЭСА и РСА наблюдается для Pb, поэтому оценили правильность результатов РСА методом добавок (табл. 5). Для этого нагруженные аспирационные фильтры АФА-ХА разлагали согласно методике ААА [5]. Раствор и осадок

Оценка воспроизводимости и правильности результатов РСА

Характеристика	Метод анализа	Содержание компонентов, мкг/см ²				
		Pb	Cu	Ni	Fe	
Правильность	РСА	0,71±0,17	2,65±0,10	1,80±0,10	5,2±0,3	
	ААА	0,26±0,04	0,89±0,13	2,04±0,31	4,0±0,6	
	РСА	0,72±0,17	3,27±0,13	2,20±0,12	6,1±0,3	
	ААА	0,26±0,04	1,22±0,18	1,68±0,25	5,0±0,8	
	РСА	0,71±0,17	2,43±0,10	1,60±0,09	4,5±0,3	
	ААА	0,52±0,08	0,82±0,12	1,43±0,21	3,9±0,6	
	РСА	0,70±0,17	5,50±0,22	1,10±0,06	2,5±0,1	
	ААА	0,35±0,05	3,44±0,52	1,27±0,19	1,7±0,3	
	РСА	0,72±0,17	1,58±0,06	0,30±0,02	2,3±0,1	
	ААА	0,20±0,03	0,64±0,10	0,41±0,06	1,1±0,2	
	РСА	0,72±0,17	3,21±0,13	1,22±0,07	2,9±0,2	
	ААА	0,23±0,03	1,61±0,24	1,27±0,19	1,6±0,2	
	Воспроизводимость, $S_{гв}$	РСА	0,17	0,028	0,038	0,040
		ААА [5]	0,075	0,075	0,075	0,075

помещали в порошковую целлюлозу и после высушивания смесь тщательно перемешивали. При этом ОС готовили также на основе порошковой целлюлозы, в которую определяемые компоненты вводили в виде раствора. Как видно из данных табл. 5, систематическая погрешность результатов РСА незначима.

Таблица 5

Оценка правильности результатов рентгеноспектрального определения Pb

Пункт отбора	Величина добавки, мкг	
	введено	найдено
пос. Листвянка	62,5	51 ± 12
г. Шелехов	62,5	63 ± 15
г. Иркутск	62,5	57 ± 14
г. Иркутск	62,5	67 ± 16

Выводы

Установлено, что погрешность отбора $S_{гв}$ проб аэрозолей зависит от элемента и его содержания в воздухе: в условиях нашего эксперимента значение $S_{гв}$ колебалось от 0,09 до 0,49. При автоматическом измерении объема воздуха, прошедшего через фильтр, величина $S_{гв}$ примерно в 2 раза меньше, чем при ручном. Показано, что погрешность $S_{гв}$, обусловленная неравномерностью распределения элементов по поверхности фильтра, может достигать 0,2.

A.N. Smagunova, O.M. Karpukova, E.N. Korzhova, V.A. Kozlov, O.V. Kuznetsova. The use of the X-ray spectrometry method in analysis of atmospheric aerosols.

The results of investigations on determination of metals in atmospheric aerosols collected on a filter are presented. The quality of the domestic (AFA-XA and FPP) and foreign (Whatman-41) filters is compared and the recommendations for sampling of atmospheric aerosols for their subsequent analysis by the X-ray spectrometry method are given. The techniques of the X-ray spectrometric determination of V, Mn, Fe, Ni, Zn, and Pb in urban and industrial aerosols are developed and metrologically investigated.

Разработаны и метрологически исследованы методики рентгеноспектрального определения металлов в атмосферных аэрозолях, собранных на фильтр. Показано, что рекомендуемая для анализа атмосферных аэрозолей методика ААА содержит систематические погрешности вследствие неполного разложения материала проб.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования РФ (грант № Е 001-120-94) и ФЦП «Интеграция» (грант № С0096+С0012/2000).

1. Смагунова А.Н., Гунчиева Т.Н., Карпукова О.М., Козлов В.А. Рентгеноспектральный анализ атмосферных аэрозолей (Обзор) // Завод. лаб. 1993. Т. 59. № 4. С. 20–28.
2. Maenhaut W. Analytical Techniques for Atmospheric Trace Elements // Control and Fate of Atmospheric Trace Metals. 1989. P. 259–301.
3. Смагунова А.Н., Козлов В.А. Примеры применения математической теории эксперимента в рентгенофлуоресцентном анализе. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 232 с.
4. Базыкина Е.Н., Смагунова А.Н., Молчанова А.П. Выбор оптимальных условий пробоподготовки для рентгенофлуоресцентного анализа содо-поташных растворов // Ж. анал. химии. 1977. Т. 32. № 10. С. 2003–2008.
5. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. РД 52.04.186–89. М.: Изд. Госкомгидромета СССР, 1991. 693 с.
6. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия, 1984. 432 с.