

На правах рукописи



СТАВИЦКАЯ Маргарита Вячеславовна

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР, НА
РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Иркутск-2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования
«Иркутский государственный университет»

Научный руководитель: заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
Смагунова Антонина Никоновна

Официальные оппоненты: доктор технических наук
Финкельштейн Александр Львович

кандидат химических наук, доцент
Белых Лариса Ивановна

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,
Томск

Защита диссертации состоится «14» марта 2012 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.074.03 при Иркутском государственном университете по адресу: г. Иркутск, ул. Лермонтова, 126, химический факультет ИГУ, ауд. 430

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Иркутского государственного университета, с авторефератом – на сайте ИГУ [http:// www.isu.ru/](http://www.isu.ru/)

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписью составителя, заверенные печатью организации, просим направлять на имя секретаря диссертационного совета по адресу: 664033, г. Иркутск-3, ул. К.Маркса, 1, ИГУ, химический факультет.

Автореферат разослан «13» февраля 2012 г

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

Белых Л.Б.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Для определения неорганических компонентов аэрозолей эффективно использовать рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), что обусловлено его экспрессностью, многоэлементностью, недеструктивностью. Вместе с тем отечественные нормативные документы (НД) рекомендуют для этих целей только две стандартизированные методики РФА. В публикациях, посвященных РФА аэрозолей, практически отсутствуют общеметодические исследования по оценке и учету влияния физико-химических свойств проб аэрозолей на интенсивность флуоресценции.

Специфика РФА проб аэрозолей, собранных на фильтр, заключается в том, что такие излучатели являются гетерогенными, ненасыщенными для рентгеновского излучения и имеют переменную поверхностную плотность (P_s). Размер (D) частиц аэрозолей варьирует, в основном, от 0,1 до 10 мкм, и для этой области эффект микроабсорбционной неоднородности (МАН) не изучен. Масса материала в пробах и содержание в них аналитов изменяется в широких пределах, что требует особых условий определения градуировочной функции и оценки правильности результатов. Нерешенность этих вопросов усугубляется отсутствием стандартных образцов состава (СОС), адекватных анализируемым пробам.

Цель работы состоит в создании недеструктивной методики РФА аэрозолей, собранных на фильтр. Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать эффект МАН при РФА ультрамелких частиц ($D < 10$ мкм);
- оценить зависимость интенсивности флуоресценции от химического состава и массы пробы для ненасыщенных излучателей и дать рекомендации по их учету;
- оценить метрологические характеристики разработанной методики РФА аэрозолей, собранных на фильтр.

Научная новизна работы.

- Для порошковых насыщенных и ненасыщенных излучателей, состоящих из ультрамелких частиц ($D < 10$ мкм), установлен нетипичный эффект зависимости интенсивности флуоресценции от времени измельчения. Доказано, что этот эффект связан с образованием агрегатов из мелкодисперсных частиц, несмотря на использование «мокрого» (этанол) измельчения.

- Предложено для оценки стабильности материала стандартных образцов состава (СОС) использовать контрольные карты Шухарта; даны рекомендации по их построению и применению.
- Сформулированы рекомендации по выбору оптимальных условий определения градуировочной функции для РФА ненасыщенных излучателей при вариации в них массы аналита в 100 и более раз.
- Разработана экспрессная методика РФА аэрозолей и проведены ее метрологические исследования.

Практическая значимость работы. Использование разработанной неdestructивной методики РФА аэрозолей повысит эффективность контроля степени загрязнения атмосферы и воздуха рабочей зоны.

Исследования выполнены в соответствии с тематическими планами НИР ИГУ №: 4.17.03 «Теоретическое и экспериментальное изучение проблем контроля химической безопасности окружающей среды с помощью рентгенофлуоресцентного и низкотемпературного люминесцентного методов» (2003-2007 гг.), № 2.15.08 «Теоретическое и экспериментальное изучение проблем повышения точности рентгенофлуоресцентного анализа загрязнения объектов природно-техногенной сферы» (2008-2012 гг.); поддержаны государственным контрактом № 02.740.11.0018 в рамках ФЦП на 2009-2013 гг. «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» по теме: «Разработка новых методов исследований, мониторинга и прогнозирования состояния атмосферы и гидросферы озера Байкал, и создание устойчивой системы подготовки научно-педагогических кадров в рамках НОЦ «Байкал».

Рекомендации по выбору условий определения градуировочной функции ненасыщенных излучателей могут быть применены при разработке методик РФА образцов ограниченной массы, в частности, осадков концентратов аналитов после химического обогащения материала пробы.

Личный вклад автора. Автор принимал активное участие в теоретических расчетах, проведении экспериментов, интерпретации и статистической обработке результатов исследований и написании статей.

На защиту выносятся.

- Результаты изучения влияния размера ультрамелких частиц на интенсивность рентгеновской флуоресценции, излученной насыщенными и ненасыщенными образцами.
- Математические модели, количественно описывающие зависимость интенсивности аналитических линий определяемых компонентов от химического состава и массы аэрозолей, собранных на фильтр, и их интерпретация.
- Рекомендации по использованию карт Шухарта при контроле стабильности материала СОС.
- Рекомендации по выбору оптимальных условий определения градуировочной функции для РФА ненасыщенных излучателей, в которых содержание аналита изменяется более чем в 100 раз.
- Экспрессная неdestructивная методика рентгенофлуоресцентного анализа аэрозолей, нагруженных на фильтр, и оценки ее метрологических характеристик.

Апробация работы. Результаты исследований докладывались на следующих Региональных, Всероссийских и Международных конференциях: V Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Иркутск, 2006), Conference on X-Ray Analysis (Mongolia, 2006), Ежегодной научно-теоретической конференции молодых ученых (Иркутск, 2006), Российской конференции «Проблемы и перспективы развития энергетики» (Красноярск, 2007), VI Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу с международным участием (Краснодар, 2008), 2nd Int. Conference «X-Ray Analysis» (Mongolia, 2009), 4nd Int. Conference «Green chemistry and Advanced technology» (Mongolia, 2010), VII Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2010), III межрегиональной конференции с международным участием «Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая» (Кызыл, 2011), VII Всероссийской конференции по рентгеноспектральному анализу (Новосибирск, 2011).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 16 работ: 7 статей, из них 4 статьи в журналах, рекомендуемых ВАК, и 9 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем составляет 146 страниц печатного текста, в том числе 12 рисунков, 27 таблиц, 12 приложений и списка литературы из 195 наименований.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность к.х.н., доценту Коржовой Е.Н. за помощь в обсуждении результатов.

Изучение эффекта МАН при РФА порошкового материала из ультрамелких частиц

Исследования проводили на рентгеновском спектрометре VRA-30 («Carl Zeiss», Германия). Вторичный спектр возбуждали излучением рентгеновской трубки с W- или Rh-анодами (напряжение $V=40\text{кВ}$, ток $i=40\text{мА}$).

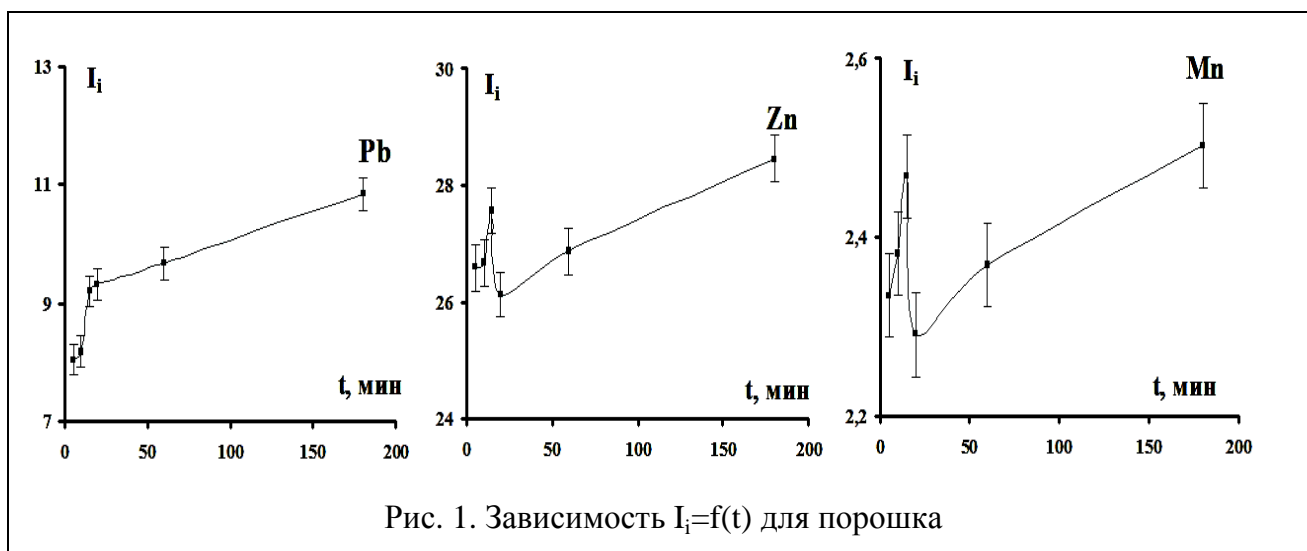


Рис. 1. Зависимость $I_i=f(t)$ для порошка

Для изучения эффекта гетерогенности порошковый носитель аналитов (смесь почвы и синтетического порошкового препарата (СП)) истирали вручную в агатовой ступке (с добавлением этанола) в течение времени t от 5 до 180 мин. В некоторых случаях зависимость интенсивности (I_i) аналитических линий от t измельчения имеет нетипичный характер: с ростом t значение I_i вначале увеличивается, затем резко снижается (образуется пик) и далее наблюдается медленное ее увеличение (рис. 1). Увеличение I_i в первые минуты измельчения соответствует теоретическим представлениям об эффекте МАН. Более яркое (~30 % отн.) проявление эффекта для $PbL\beta$ -линии связано с наибольшим различием ослабляющих характеристик частиц PbO (α) и почвы (β). Снижение интенсивности $K\alpha$ -линий Zn и Mn после 20-ти минутного измельчения, вероятно, связано с образованием из тонкоизмельченного материала

более крупных частиц (агрегатов). При этом агрегаты образуются из частиц «себе подобных», то есть независимо из частиц α и частиц β .

Эту гипотезу подтверждает гранулометрический анализ порошков, измельченных в течение разного времени (рис. 2а): средний размер D_{cp} частиц порошков по мере измельчения сначала уменьшается, а потом увеличивается. Суммарное содержание двух наиболее крупных фракций (50–100 мкм и 100–200 мкм) в порошках, измельченных в течение 15 и 180 мин, равно 25 и 39 % соответственно.

Дальнейший плавный рост интенсивности I_i (рис.1), несмотря на увеличение D_{cp} (рис. 2а), вероятно, обусловлен тем, что с увеличением t ($t > 20$ мин) разрушаются агрегаты, состоящие из частиц α (μ_{Σ}^{α}) и β (μ_{Σ}^{β}) с образованием новых агрегатов, включающие частицы α и β ($\mu_{\Sigma}^{\alpha\beta}$) – «смешанные» агрегаты. Для них значения $\mu_{\Sigma}^{\alpha\beta} < \mu_{\Sigma}^{\alpha}$, что приводит к росту I_i . Для выяснения природы процесса измельчения про-

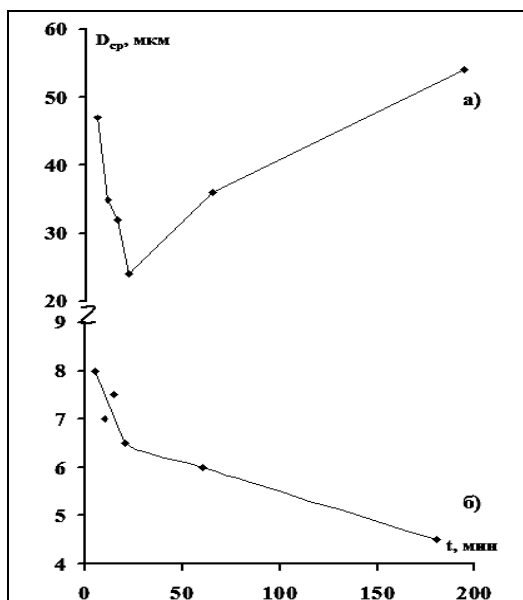
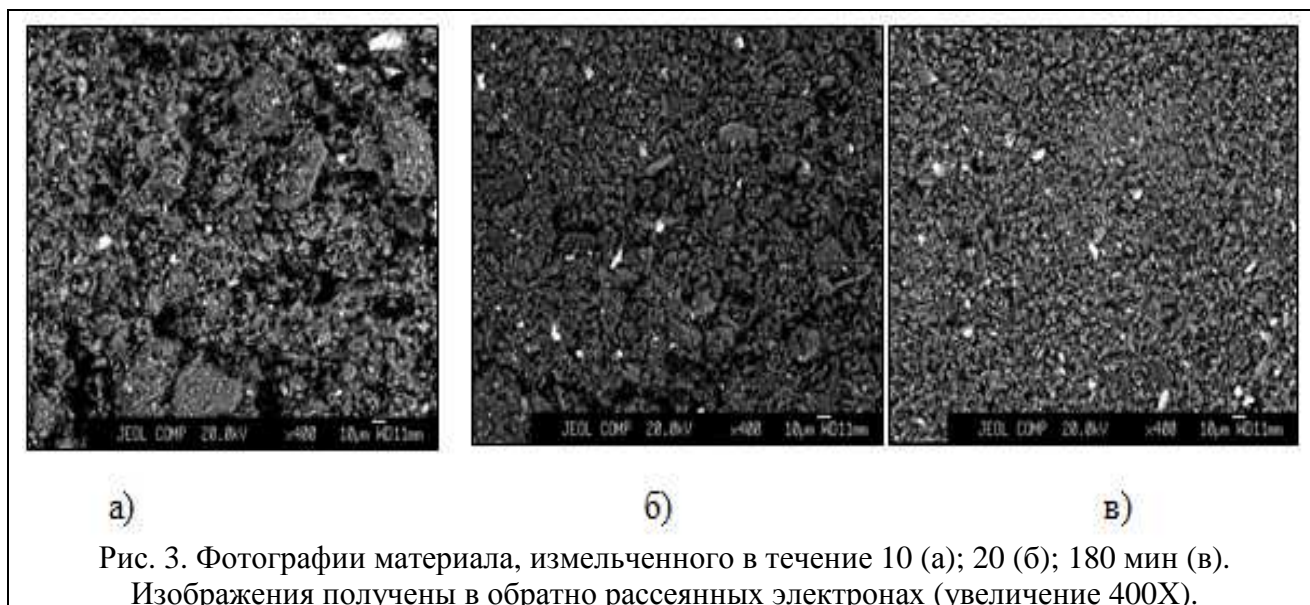


Рис. 2. Зависимость D_{cp} частиц порошков от времени измельчения без (а) и после (б) ультразвуковой обработки материала

вели исследования с помощью рентгено-спектрального электронно-зондового микро-анализа (РСМА). Результаты изучения материала смеси почвы и синтетического препарата (СП), измельченных в течение 10, 20, 180 мин, представлены на рис. 3. В материале после 10-ти минутного измельчения (рис. 3а) некоторые частицы размером 30-50 мкм имеют ограниченную форму, близкую к правильной, и они покрыты мелкими ($D=1-3$ мкм). Их состав соответствует, в основном, алюмосиликатам, но встречаются частицы PbO и оксидов других тяжелых металлов. После 20-ти минутного измельчения (рис. 3б) частицы стали мельче, но по-прежнему покрыты

мелкими. После 3-х часового измельчения (рис. 3в) в образце преобладают мелкие частицы ($D=1-5$ мкм) алюмосиликатной фазы и оксидов тяжелых металлов, хотя встречаются и более крупные. Светло-серые частицы характеризуются переменным составом: содержание PbO, ZnO и Mn_2O_3 в них варьирует от 1 до 30%; темно-серые – имеют, в основном, силикатный состав.



Гипотезу образования агрегатов подтвердили результаты гранулометрического анализа этих порошков, когда перед измерением их обработали ультразвуком: все порошки не содержали упомянутые выше крупные фракции; их средний размер изменялся от 8 до 4,5 мкм (рис. 2б).

С помощью специального эксперимента и последующего изучения порошков методом РСМА установили, что агрегаты образуются на последнем этапе измельчения порошка при истирании смеси до сухого состояния: тонкоизмельченные частицы порошка коагулируют между собой, налипают друг на друга, образуя укрупненные частицы.

Изучение эффекта МАН в ненасыщенных пленочных излучателях

С помощью двухфакторного дисперсионного анализа оценили качество используемых пленочных образцов. Установили, что погрешность $V_{и}$ приготовления излучателей из одной пленки характеризуется коэффициентом вариации 4,6-5,2 % в зависимости от элемента, погрешность $V_{п}$ приготовления пленки незначима. При использовании в качестве параметра $I_i/I_{ф}$ ($I_{ф}$ – интенсивность фона) для большинства элементов $V_{и}$ становится незначимой. Следовательно, величина $V_{и}$ связана, в основном, с вариацией толщины излучателей. Чтобы исключить этот эффект, при изучении зависимости $I_i=f(t)$ для пленочных образцов вместо I_i использовали параметр I_i/m (условно назовем его «удельная интенсивность»).

При измельчении до 20 мин наблюдается рост интенсивности I_i , что соответствует теоретическим представлениям об эффекте МАН, а затем (до 180 мин) – ее снижение

(рис. 4а,б). Последний эффект, вероятно, связан с используемой технологией приготовления полимерных пленок: ультрамелкие частицы порошка неравномерно распределяются в растворе полимера вследствие возможного образования агрегатов.

Для проверки этой гипотезы на смесь полимера и порошка в процессе приготовления пленок воздействовали ультразвуком (рис. 4в). Как видно из рис. 4в, с уменьшением размера частиц интенсивность возрастает.

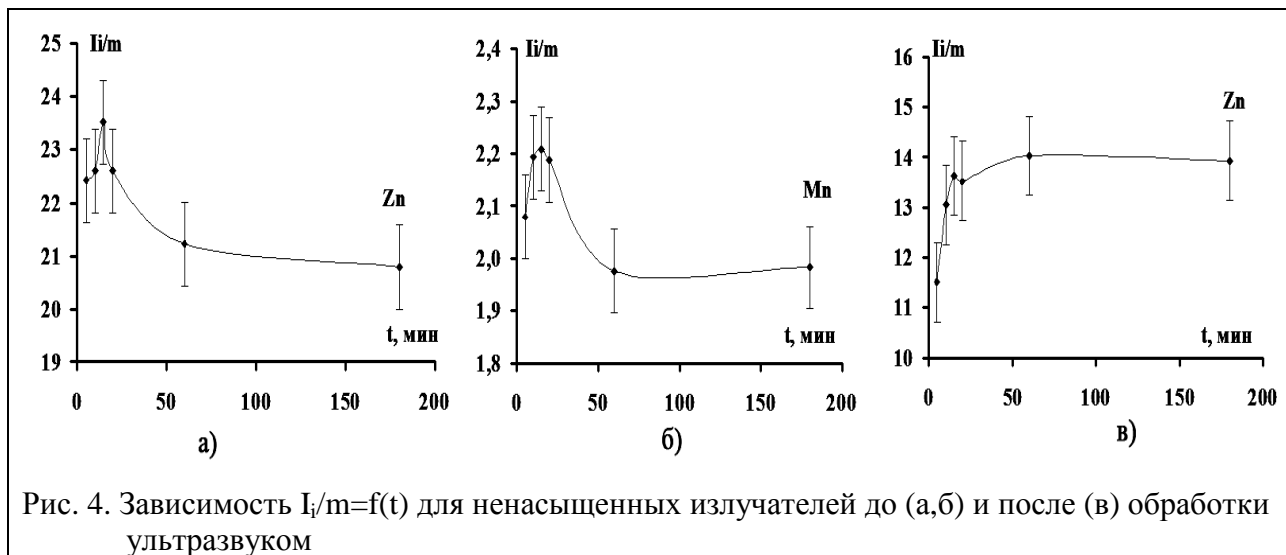


Рис. 4. Зависимость $I_i/m=f(t)$ для ненасыщенных излучателей до (а,б) и после (в) обработки ультразвуком

Результаты этого эксперимента указывают, что при приготовлении пленочных СОС необходимо раствор полимера с порошком-носителем обрабатывать ультразвуком перед тем, как разливать его на стекло для получения пленки.

Изучение зависимости эффекта МАН от нагруженности фильтра при РФА реальных проб (моделировали с изменением числа однопленочных образцов) показало, что с увеличением P_s пленочного излучателя наблюдается уменьшение эффекта. Это обусловлено тем, что с ростом толщины число однозернистых слоев увеличивается, что сближает значение эффективного $\mu_{эф}$ и среднего $\bar{\mu}_\Sigma$ коэффициентов ослабления.

Из количественной оценки эффекта МАН можно сделать вывод, что в большинстве случаев его можно не учитывать, если принять во внимание размер частиц и невысокие требования ($\Delta=\pm 25\%$ отн.)¹ к точности результатов анализа аэрозолей, при условии градуирования методики РФА с помощью образцов, носителем аналитов в которых являются порошки с $D_{cp} < 5$ мкм.

¹ ГОСТ 17.2.4.02-81 Охана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ. – М. : ИПК изд-во Стандартов, 1981 г.

Оценка межэлементных эффектов и нагруженности фильтров

Планировали дробный факторный эксперимент ($X_5=X_1X_2X_3X_4$), когда откликом (У) служила интенсивность I_i аналитических линий определяемых компонентов.

Таблица 1
Условия планирования эксперимента

Фактор	Значение уровней (%)	
	верхний	нижний
$X_1 - Al_2O_3$	15	5
$X_2 - Fe_2O_3$	10	2
$X_3 - CaCO_3$	15	3
$X_4 - PbO$	1,2	0,4
$X_5 - ZnO$	1,2	0,4

Факторы и натуральные значения их уровней в порошке-носителе представлены в табл. 1.

Вначале моделировали эксперимент с использованием теоретических интенсивностей, при этом рассматривали ситуацию, когда варьирует нагруженность фильтра, изменяя

число слоев (k) пленок излучателя от 1 до 5. Нормированные модели для образцов с $P_s=0,0128 \text{ г/см}^2$ (k=3) приведены ниже:

$$FeK\alpha: y=1+0,00020Al + 0,6657Fe - 0,0020Ca - 0,0007Pb + 0,00006Zn \quad (1)$$

$$ZnK\alpha: y=1+0,00007Al - 0,0036Fe - 0,0011Ca - 0,0003Pb + 0,4999Zn \quad (2)$$

$$PbL\beta: y=1+0,00002Al - 0,0013Fe - 0,0004Ca + 0,4999Pb - 0,0002Zn \quad (3)$$

$$SrK\alpha: y=1+0,00002Al - 0,0009Fe - 0,0003Ca - 0,0004Pb - 0,0002Zn \quad (4)$$

$$MoK\alpha: y=1+0,00001Al - 0,0005Fe - 0,0002Ca - 0,0003Pb - 0,00009Zn \quad (5)$$

Отрицательные знаки большинства коэффициентов a_{ij} моделей (1)–(5) показывают, что с увеличением содержания компонентов j в образце интенсивность I_i элемента i снижается, то есть их влияние обусловлено, в основном, эффектами ослабления. Для FeK α -линии (модель (1)) наибольшую величину имеют коэффициенты a_{FeCa} и a_{FePb} , характеризующие влияние $CaCO_3$ и PbO , что связано с большей величиной массовых коэффициентов ослабления (μ_{mi}) компонентов PbO и $CaCO_3$ (378 и 130 $\text{см}^2/\text{г}$) по сравнению с Al_2O_3 и ZnO (59 и 92 $\text{см}^2/\text{г}$). Значение $|a_{FeCa}| > |a_{FePb}|$, т.к. интервал варьирования $CaCO_3$ равен 6%, а PbO – 0,4%. Положительный знак коэффициента a_{FeZn} , обусловлен эффектом избирательного возбуждения атомов Fe излучением Zn. Причина положительного знака коэффициента a_{iAl} для всех моделей состоит в том, что содержания Al_2O_3 изменяется за счет SiO_2 , а для всех изучаемых линий $\mu_{mi}^{Al_2O_3} < \mu_{mi}^{SiO_2}$.

Как и следовало ожидать, с ростом толщины излучающего слоя влияние химического состава образцов на интенсивность флуоресценции увеличивается, что наглядно иллюстрируют графики зависимости a_{ij} от P_s излучателя. Для примера на

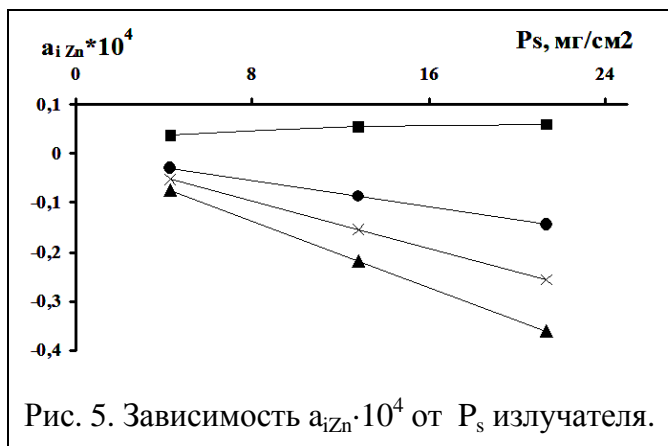


рис. 5 приведены зависимости a_{iZn} от P_s , характеризующего влияние Zn на интенсивность линий PbL β - (\blacktriangle), MoK α - (\bullet), FeK α - (\blacksquare), SrK α - (\times).

Экспериментальные модели, полученные для удельной интенсивности I_i/m , в основном, подтверждают теоретические выводы (табл. 2).

Некоторое отличие знаков и величин, теоретических и экспериментальных значений a_{ij} обусловлено, вероятно, погрешностями, связанными с проявлением эффекта МАН

Таблица 2
Модели зависимости I_i от содержания компонентов (эксперимент)

Линия	Вариация P_s , г/см ² ,	Уравнение	Δa_j
FeK α	0,003 – 0,005	$1+0,669Fe$	0,026
ZnK α		$1+0,055Pb+0,658Zn$	0,017
PbL β		$1+0,528Pb+0,042Zn$	0,026
SrK α		$1-0,031Ca$	0,022
MoK α		1	0,024
FeK α	0,022 – 0,025	$1+0,672Fe-0,015Pb+0,010Zn$	0,010
ZnK α		$1+0,020Ca+0,065Pb+0,671Zn$	0,010
PbL β		$1+0,024Fe+0,015Ca+0,501Pb+0,055Zn$	0,014
SrK α		$1+0,015Al+0,037Ca$	0,012
MoK α		$1+0,016Al$	0,012

и некорректностью учета фона. Следовательно, при выборе оптимальных условий анализа теоретические выводы следует проверять экспериментом. Исследования показали, что химический состав и нагруженность фильтра в определенных условиях

значимо влияют на интенсивность флуоресценции, что указывает на необходимость изыскания способа их учета.

Выбор оптимальных условий определения градуировочной функции

Исследования по выбору способа учета влияния физико-химических характеристик проб аэрозолей на результаты РФА выполняли с помощью пленочных образцов, в которых содержание компонентов меняется в широких пределах (табл. 3); значения P_s варьировали от 0,003 до 0,016 г/см². В ненасыщенном образце количество (A_i) аналита можно выражать через абсолютное (масса M_i , мкг) и относительное (C_i , %) содержание. Учитывая широкие диапазоны изменения M_i и C_i (табл. 3), вначале выбрали условия расчета коэффициентов градуировочной функции (способ прямого внешнего стандарта, ПВС):

$$A_i = a_0 + a_1 \cdot I_i + a_2 \cdot (I_i)^2, \quad (6).$$

Таблица 3
 Диапазоны изменения количества (A_i)
 элементов в пленочных образцах

Элемент	M_i , мкг	C_i , %
V	6,8–870	0,03–0,6
Fe	8,6–1700	0,02–1,3
Zn	11–1650	0,03–1,1
Pb	13–1860	0,04–1,3
Ca	530–10500	0,5–3,0
Si	450–6000	0,6–3,5

При этом оценили точность (V_0) результатов РФА при использовании традиционного ($v=1$) и взвешенного ($v=1/\sqrt{A_i}$ и $v=1/A_i$) метода наименьших квадратов (МНК). Как видно из табл. 4, если C_i рассчитывали по уравнению (6), коэффициенты которого определены с

помощью МНК ($v=1$), то значение V_0 составляет 49–66 %, в то время как для M_i – 2,6-16% в зависимости от элемента. Применение взвешенного МНК для обоих аргументов мало влияет на точность результатов анализа, хотя некоторое улучшение

Таблица 4

Выбор градуировочной функции (теория), $P_s=0,003-0,016$ г/см²

Уравнение	Статистический вес (v)	Поправки в уравнении	Коэффициент вариации (%) при использовании M_i (мкг) и C_i (%) для элементов							
			V		Fe		Zn		Pb	
			M_i	C_i	M_i	C_i	M_i	C_i	M_i	C_i
(6)	1	-	13,5	49	16	66	4,80	59	2,60	64
	$1/\sqrt{A_i}$		13,1	39	7,60	44	3,43	45	1,94	46
	$1/A_i$		13,0	36	7,29	40	3,41	41	1,90	42
(7)	$1/A_i$	V,Fe,Zn,Pb	11	32	6,8	38	2,9	35	0,9	38
		m	9,9	25	6,3	31	2,9	31	1,9	30
		m, V,Fe,Zn,Pb	9,3	24	6,3	31	2,8	29	0,8	29
		m, V,Fe,Zn,Pb,Ca,Si	9,0	24	6,0	31	2,7	30	0,8	30
		1/m	13	26	7,3	32	3,4	32	1,9	30
(8)	$1/A_i$	V,Fe,Zn,Pb	11	36	6,1	39	3,0	40	1,6	41
		m	4,4	11	3,0	12	1,6	11	1,7	12
		m, V,Fe,Zn,Pb	4,2	10	2,6	11	1,3	11	1,4	11
		m, V,Fe,Zn,Pb,Ca,Si	1,4	8,2	0,9	9,3	0,3	10	1,4	11
		1/m	13	4,3	7,3	2,8	3,4	1,7	1,9	0,7
		1/m, V,Fe,Zn,Pb	11	4,1	6,0	2,5	3,0	1,4	1,7	0,5
1/m, V,Fe,Zn,Pb,Ca,Si	7,9	1,3	3,7	0,5	1,9	0,5	1,5	0,3		

наблюдается при $v=1/A_i$. Оценили возможность разбиения диапазонов изменения A_i на более узкие поддиапазоны, но и в этом случае существенного повышения точности не наблюдали. Поэтому в последующих исследованиях при выборе вида градуировочной функции пользовались одним набором градуировочных образцов, рассчитывая коэффициенты при $v=1/A_i$.

Большие погрешности в результатах анализа способом ПВС, особенно при использовании аргумента C_i , указывают на целесообразность для учета химического состава и массы (m) ненасыщенных излучателей использовать эмпирические уравнения связи:

$$A_i = a_0 + \sum_{i=j} a_j \cdot I_j + a_{im} \cdot m, \quad (7)$$

$$A_i = a_0 + I_i (a_i + \sum_{i=j} a_{ij} \cdot I_j + a_{im} \cdot m), \quad (8)$$

где I_j - интенсивность аналитической линии влияющего элемента j .

Данные табл. 4 показывают, что лучшую точность результатов РФА обеспечивает уравнение (8), при условии для аргумента M_i задавать поправку на массу через m , а для C_i $-1/m$. В коротковолновой области спектра (Pb), где взаимное влияние элементов мало, можно применять способ ПВС, используя в качестве аргумента M_i . Экспериментальная проверка подтвердила правильность теоретических выводов.

Методика РФА аэрозолей, собранных на фильтр

Проведенные исследования позволили разработать методику РФА аэрозолей, собранных на фильтр. Влияние эффекта МАН не учитывали вследствие малости размера аэрозольных частиц и невысоких требований ($\Delta = \pm 25\%$) к точности результатов определения неорганических загрязнителей атмосферы. Абсолютное содержание компонента i в пробе рассчитывали по уравнению (8). Его коэффициенты определяли с помощью пленочных образцов, приготовленных из смеси ГСО ЗУА-1, ССК-3, кварцита СКВ-1 и синтетических препаратов из соединений тяжелых металлов, используя МНК при $v = 1/A_i$. Для обеспечения целостности и защиты от загрязнения экземпляры градуировочных образцов (ГО) упаковывали в бумажные пакеты и хранили на воздухе. При анализе реальных проб нагруженные фильтры помещали между двумя тонкими майларовыми пленками толщиной ($\ell = 4$ мкм) для предотвращения осыпания частиц.

Изучение стабильности материала ГО. Согласно ГОСТ Р 50.2.031-2003² характеристикой стабильности материала СОС является скользящий размах $d_n = x_n - x_1$,

² ГОСТ Р 50.2.031-2003. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. – М. : Госстандарт России, 2003 г.

где x_n , x_1 – соответственно n-ый и первый результат измерения аттестуемой характеристики ($C_{ат}$) СОС в выборке данных, полученных в течение периода времени исследования стабильности материала.

Нами предложено результаты контроля d_n представлять с помощью карты Шухарта, рассчитывая границы регулирования по формулам: границы предупреждения $K_{пр}=\pm\Delta$; границы действия $K_{д}=\pm 1,5\Delta$; границы допустимого изменения величины $C_{ат}$ $K_{доп}=\pm 0,33\cdot\Delta_{ат}$, где Δ – интервальная оценка случайной погрешности методики анализа, контролирующей стабильность материала СОС; $\Delta_{ат}$ – погрешность аттестации компонента в исследуемом СОС. Чтобы на одну карту можно было наносить результаты контроля нескольких СОС, ее лучше строить в относительных единицах, то есть указанные выше границы регулирования отнести к величине Δ , включая результаты контроля $\delta_n=d_n/\Delta$.

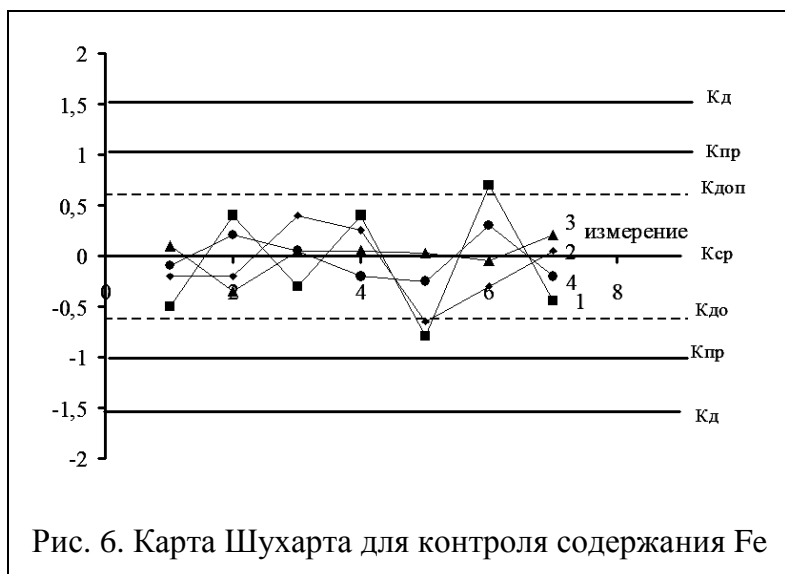


Рис. 6. Карта Шухарта для контроля содержания Fe

Стабильность материала используемых ГО изучали в течение 3 лет на 14 экземплярах. Для примера на рис. 6 представлена карта контроля содержания Fe в 4 различных ГО. Интерпретация результатов контроля показала, что свойства пленочных образцов оставались стабильными в течение исследуемого периода.

Таким образом, установлено, что без облучения срок их хранения составляет 5 лет; в наших условиях пленки выдерживают облучение в течение 1,5 ч.

Метрологические исследования методики с использованием пленочных синтетических образцов. Оценены предел обнаружения ($C_{0,997}$), повторяемость (коэффициент вариации V_r), внутрилабораторная прецизионность (V_{RL}) и правильность результатов РФА. Значения $C_{0,997}$ составляют (мкг): Mn – 3; Cu – 2; Ni – 0,8; Co – 0,7; Fe – 5; Zn – 0,7; Pb – 2. Содержания большинства аналитов в аэрозолях выше установленных пределов обнаружения элементов. Исключение составляют Mn и Pb, содержание которых в отдельных пробах может быть ниже, чем значения $C_{0,997}$.

Получены оценки прецизионности методики РФА для пленочных излучателей: значения V_r изменяются от 1 до 6%; значения $V_{RЛ}$ для Pb, Ni, Mn составляют 4,7; 2,8; 4,5 отн.% соответственно, для Fe – 5,2 (50-250 мкг); 2,7 (250-1000 мкг); 1,0 (1000-8500 мкг); для Co – 3,6 (2-50 мкг); 2,1 (50-300 мкг); для Zn – 4,4 (1,5-20 мкг); 2,7 (20-3600 мкг); 1,3 (5400-11300 мкг) отн.%.

Правильность методики оценивали с помощью пленочных образцов, изготовленных из материала СОС национального бюро стандартов (США) SRM NBS 2690 и 2691 золы уноса углей, в которых аттестовано только содержание Fe: оно равно $3,57 \pm 0,06$ и $4,42 \pm 0,03\%$. Исследуемой методикой содержание Fe в пересчете на порошок материал определено $3,36 \pm 0,17$ и $4,0 \pm 0,4\%$ соответственно: систематическая погрешность в результатах РФА незначима.

Таблица 5

Оценка систематических погрешностей результатов РФА с помощью АС

Элемент, поддиапазон, мкг	$\bar{\delta} \cdot 10^3$	t-критерий	$t(\alpha, f)$	$V_{рд}^2 \cdot 10^3$	$V_{\SigmaБ}^2 \cdot 10^3$	F	$F(\alpha, M_k, \infty)$
Cu (4-100)	-4	0,29	$<t(0,05;13)=2,16$	2,5	2,9	0,85	$<(0,05;13;\infty)=1,72$
Ni (5-150)	2	0,13	$<t(0,05;18)=2,10$	4,3	2,9	1,49	$<(0,05;18;\infty)=1,61$
Co (2-300)	-10	0,39	$<t(0,05;18)=2,10$	5,7	3,1	1,82	$>(0,05;17;\infty)=1,63$ $<(0,01;17;\infty)=2,11$
Fe (10-130)	5	0,43	$<t(0,05;42)=2,02$	5,3	3,8	1,37	$<(0,05;42;\infty)=1,39$
Zn (2,5-150)	10	1,44	$<t(0,05;20)=2,09$	1,6	3,5	0,47	$<(0,05;20;\infty)=1,57$
Mn (4-130)	10	0,60	$<t(0,05;17)=2,11$	4,7	3,5	1,34	$<(0,05;17;\infty)=1,63$
Pb (15-300)	-11	0,62	$<t(0,05;15)=2,13$	4,2	3,6	1,16	$<(0,05;15;\infty)=1,67$

Примечание: $V_{рд}^2$ – дисперсия, характеризующая отклонение результатов РФА от действительных; $V_{\SigmaБ}^2 = V_{RЛ}^2/n + \Delta_0^2/3$, Δ_0 – погрешность аттестации, M_k – число проб в контролируемой выборке.

Кроме того, правильность оценивали с помощью пленочных аттестованных смесей (АС), которые готовили из смеси ГСО ЗУА-1, ССК-3, химических реактивов SiO_2 , $CaCO_3$ и СП различного состава. Исследуемой методикой РФА, в условиях внутрилабораторной прецизионности, их проанализировали два раза ($L=2$) (табл. 5). Установили, что детерминированная постоянная (ДПСП) и детерминированная

случайная (ДССП) систематические погрешности результатов РФА не значимы на фоне погрешности внутрилабораторной прецизионности.

Оценивание метрологических характеристик методики с использованием реальных проб аэрозолей. С помощью исследуемой методики проанализирована группа реальных проб аэрозолей, собранных на фильтр. Оценки повторяемости V_T изменяются от 3,5 до 16% в зависимости от аналита. Значения $V_{RЛ}$ для Ni, Cu, Mn, Co составляют 3,9; 12; 12; 12% соответственно, для Fe $V_{RЛ}$ равно 8,7 (100-600 мкг) и 3,1% (600-2300 мкг). Как видно, оценки V_T и $V_{RЛ}$ для реальных проб аэрозолей в среднем более чем в 3 раза выше по сравнению с АС, что связано с низким содержанием компонентов в некоторых пробах, некорректностью учета фона и нестабильностью установки излучателя в спектрометр.

Правильность методики РФА реальных проб аэрозолей оценивали сопоставлением с данными, полученными с помощью стандартизированной методики ААА³. При подготовке к анализу использовали методику «сухого» озоления. Наблюдали, что результаты ААА существенно ниже данных РФА. Качественный РФА осадков, остающихся на фильтрах после разложения анализируемых проб, показал наличие в них больших содержаний аналитов, т.е. материал проб аэрозолей разлагается частично. Опираясь на рекомендации НД⁴, разложили осадки проб «мокрым» озолением и просуммировали результаты ААА после обоих способов разложения. Наблюдали, что для Fe результаты ААА ниже результатов РФА в среднем на 20%, а в некоторых пробах – в 3 раза. В табл. 6 в качестве примера приведены данные для анализа 8 проб.

Для вскрытия причин наблюдаемого расхождения между результатами ААА и РФА использовали образцы, приготовленные нанесением стандартных растворов аналитов на фильтр типа «синяя лента» с последующим их высушиванием. Из каждого раствора изготовили по 3 образца. Их качество оценили с помощью РФА, планируя эксперимент по схеме дисперсионного анализа: погрешность приготовления $V_{п}$ составляет 5-7%.

Фильтры проанализировали методикой ААА, используя «мокрое» озоление. Внутрилабораторная прецизионность методики ААА составляет 10-25 отн.% в

³ РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.- М. : Госкомгидромет СССР, МЗ СССР, 1991. – 693 с.

⁴ ГОСТ Р ИСО 15202-1 – 2007 Воздух рабочей зоны. Определение металлов и металлоидов в твердых частицах аэрозоля методом АЭС-ИСП.

Таблица 6

Сопоставление результатов анализа аэрозолей методами РФА и ААА

Проба (тип фильтра)	Элемент	Метод	Содержание в пробах, мкг			
			1	2	3	4
Городские аэрозоли, АФА-ХА	Fe	РФА	59±5	220±20	68±6	111±10
		ААА	51±8	165±25	43±6	86±13
	Mn	РФА	4,3±0,7	2,4±0,4	4,5±0,7	2,6±0,4
		ААА	2,4±0,4	2,2±0,4	3,7±0,6	2,5±0,4
	Zn	РФА	4,9±0,24	3,1±0,16	2,9±0,2	6,5±0,3
		ААА	4,2±0,6	3,4±0,5	3,0±0,4	8,0±1,0
	Pb	РФА	4,8±1,2	2,6±0,4	8,3±2,1	7,4±1,9
		ААА	4,7±0,7	2,4±0,3	5,8±0,8	4,9±0,7
Воздух рабочей зоны, АФА-ВП	Fe	РФА	264±30	495±56	1190±140	177±20
		ААА	189±28	243±24	430±64	119±18
	Co	РФА	1,7±0,3	2,7±0,5	16,6±2,9	1,51±0,26
		ААА	2,8±0,4	3,0±0,5	9,6±1,4	1,13±0,17
	Ni	РФА	26±1,5	40±2,3	125±7	15±0,8
		ААА	34±5	35±5	101±15	15±2,2
	Cu	РФА	7,6±1,3	20±4	50±9	7,1±1,2
		ААА	11,7±1,7	14,6±2,2	36±5	8,4±1,3
	Mn	РФА	н/о	н/о	3,3±0,6	н/о
		ААА	1,27±0,11	2,10±0,22	1,48±0,14	1,11±0,10

Примечание: н/о – не обнаружено

зависимости от элемента. Содержания, найденные методом ААА, для ряда образцов не согласуются с действительным. Оценили характер систематического расхождения и установили, что для Fe и Co выявилась ДПСП, а для Cu ДССП (табл. 7), в то время как результаты РФА с учетом доверительных интервалов совпадают с действительными содержаниями. Следовательно, можно сделать вывод о том, что различие результатов РФА и ААА в пробах реальных аэрозолей обусловлено неполным разложением проб при подготовке к ААА. Кроме того, занижение результатов ААА может быть связано с сорбцией определяемых элементов кремниевой кислотой, остающейся в пробах после их озонирования, и летучестью ряда соединений металлов.

Таблица 7

Оценка систематических погрешностей результатов РФА (растворы на фильтре)

Элемент	Число проб	$\bar{\delta}$	t	t(α,f)	$V_{ад}^A$	$V_{ΣВ}^A$	F	F(α, M _k , f)
Fe	10	-0,079	4,5	t(0,01,10)=2,23	0,003	0,004	0,7	F(0,05,10,20)=2,35
Cu	18	-0,047	1,2	t(0,05,18)=2,10	0,027	0,009	3,2	F(0,01,18,36)=2,37
Co	20	-0,070	2,5	t(0,01,20)=2,09	0,016	0,019	0,8	F(0,05,20,40)=1,84
Mn	18	-0,014	0,5	t(0,05,18)=2,10	0,013	0,017	0,7	F(0,05,18,36)=1,84

Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что, разработанная экспрессная неdestructивная методика РФА аэрозолей, собранных на фильтр, удовлетворяет требованиям к точности результатов анализа неорганических загрязнителей атмосферы.

ВЫВОДЫ

С помощью синтетических пленочных образцов, имитирующих аэрозоли, собранные на фильтр, изучено влияние гетерогенности излучателей, химического состава и массы нагруженных аэрозолями фильтров на интенсивность рентгеновской флуоресценции, что позволило разработать неdestructивную методику РФА аэрозолей, применение которой повысит эффективность контроля загрязнения атмосферы и воздуха рабочей зоны.

Основные результаты работы:

1. Исследован эффект микроабсорбционной неоднородности (МАН) для насыщенных образцов, состоящих из ультрамелких частиц ($D < 10$ мкм). Установлено, что зависимость интенсивности (I_i) аналитических линий от времени (t) измельчения таких порошков имеет нетипичный характер: с ростом t значение I_i вначале увеличивается, что соответствует теоретическим представлениям об эффекте МАН, затем резко снижается (образуется пик) и далее наблюдается медленное ее увеличение. Показано, что это связано с образованием агрегатов, несмотря на использование «мокрого» измельчения. Для ненасыщенных пленочных излучателей снижение интенсивности после 20-ти минутного измельчения связано с образованием агрегатов из-за неравномерного распределения порошка в растворе полимера.

2. С помощью математического планирования эксперимента получены и интерпретированы модели зависимости интенсивности аналитических линий ($0,07 \leq \lambda_i \leq 0,21$ нм) аналитов от химического состава аэрозольных частиц и их массы (m), собранной на фильтре. Для ненасыщенных излучателей, в которых содержания (A_i) аналита изменяется более чем в 100 раз, изучено влияние типа аргумента (M_i и C_i) в градуировочной функции и условий расчета ее коэффициентов (традиционный ($v = 1$) и взвешенный ($v = 1/\sqrt{A_i}$ и $v = 1/A_i$) МНК) на точность (коэффициента вариации V_0) результатов РФА. Показано, что при использовании способа ПВС и $v = 1$ значения V_0 для аргумента M_i изменяются от 2 до 13 % в зависимости от λ_i и вариации P_s , а для C_i – достигают 40 %. Показано, что в области коротких длин волн

пробы можно анализировать способом ПВС, используя в качестве аргумента M_i . При существенных эффектах взаимного влияния элементов и варьировании нагруженности для расчета содержаний компонентов лучше использовать эмпирическое уравнение связи (8), вводя поправки на мешающие компоненты и переменность массы излучателя, используя для аргумента M_i величину m , для $C_i - 1/m$.

3. Предложено для оценки стабильности материала СОС использовать карты Шухарта; даны рекомендации по их построению и реализации. Карты Шухарта применили при контроле стабильности материала пленочных градуировочных образцов и аттестованных смесей.

4. Проведены метрологические исследования методики РФА аэрозолей, собранных на фильтр: найдены пределы обнаружения элементов, оценки случайной и систематической составляющих погрешности. Полученные метрологические характеристики удовлетворяют требованиям к точности результатов анализа аэрозолей.

5. С помощью разработанной методики РФА установили, что стандартизированная «Методика определения Fe, Cd, Co, Mg, Mn, Cu, Ni, Pb, Cr, Zn [атомно-абсорбционный метод] в атмосферном воздухе» занижает результаты определения Fe и Co. Показано, что наблюдаемое занижение может быть обусловлено неполным разложением некоторых соединений рекомендуемыми методиками «сухого» и «мокрого» озоления, а также сорбцией определяемых элементов кремниевой кислотой, остающейся в пробах после их озоления, и летучестью некоторых соединений металлов.

Список публикаций по теме диссертации

1. Stude of the possibilite of the theoretical account for the microabsorption heterogeneite effect of emitters in X-ray fluorescence / A.N. Smagunova, E.N. Korzhova, **M.V. Stavitskaya**, L.A. Potapova, V.A. Kozlov // X-Ray Spectrometry. – 2010. –V. 39. – P. 12-16.

2. Изучение эффекта микроабсорбционной неоднородности при рентгенофлуоресцентном анализе ультрамелких частиц / Е.Н. Коржова,

М.В. Ставицкая, О.В. Белозерова, Е.А. Хаптагаева, А.Н. Смагунова // Ж. анал. химии. –2011. – Т. 66, № 2. – С. 175–181.

3. **Ставицкая М.В.** Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения металлов в аэрозолях / М.В. Ставицкая, Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова // Ж. анал. химии. – 2010. – Т. 65, № 12. – С. 1274–1282.

4. Определение неорганических загрязнителей в аэрозолях воздуха / Е.Н. Коржова, О.В. Кузнецова, А.Н. Смагунова, **М.В. Ставицкая** // Ж. анал. химии. – 2011. – Т. 66, № 3. – С. 228–246.

5. Рентгенофлуоресцентный анализ аэрозолей, собранных на фильтр / Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова, С.Н. Волкова, **М.В. Ставицкая** // V Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов. – Иркутск, 2006. – С. 28.

6. Использование РФА при создании стандартных образцов состава атмосферных аэрозолей / Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова, **М.В. Ставицкая**, В.А. Козлов // Conf. on X-Ray Analysis: abstr. – Ulaanbaatar, Mongolia, 2006. – P. 41.

7. **Ставицкая М.В.** Изучение стабильности состава синтетических стандартных образцов аэрозолей // Ежегод. научно-теоретическая конф. молодых ученых: материалы. – Иркутск, 2006. – С. 221-222.

8. Применение рентгенофлуоресцентного метода (РФА) для контроля неорганических загрязнений атмосферы / Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова, **М.В. Ставицкая**, В.А. Козлов // Рос. конф. «Проблемы и перспективы развития энергетики»: сборник статей и докладов – Красноярск, 2007. – С. 131-132.

9. Коржова Е.Н. Применение карт Шухарта для оценивания стабильности материала стандартных образцов / Е.Н. Коржова, **М.В. Ставицкая**, А.Н. Смагунова // Int. Sciences Conf. «Mineral Resource-Certified Reference Material»: abstr.– Ulaanbaatar, Mongolia, 2007. – P. 20-21.

10. Коржова Е.Н. Изучение эффекта микроабсорбционной неоднородности от размера частиц излучателя и его поверхностной плотности / Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова, **М.В. Ставицкая** // VI Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу с международным участием: материалы. – Краснодар, 2008. – С. 66.

11. Choice of optimum condition for determination of the calibration functions in the X-Ray fluorescence analysis' of unsaturated samples of variable weight / A.N. Smagunova,

E.N. Korzhova, **M.V. Stavitskaya**, V.A. Kozlov // 2nd International Conference «X-Ray Analysis»: Proceeding. – Ulaanbaatar, Mongolia, 2009. – P. 52.

12. Выбор условий учета физико-химических свойств атмосферных аэрозолей, собранных на фильтр при их рентгенофлуоресцентном анализе / **М.В. Ставицкая**, А.А. Кондратьев, Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова // VII Всерос. конф. молодых ученых с международным участием «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии»: Межвузовский сборник научных трудов. – Саратов, 2010. – С. 170-172.

13. Методика рентгенофлуоресцентного определения неорганических компонентов в воздушных аэрозолях / Е.Н. Коржова, Е.А. Хаптагаева, **М.В. Ставицкая**, А.Н. Смагунова // Green chemistry and Advanced technology: Proceeding 4th Intern. Conf. Of Chemistry. – Ulaanbaatar, Mongolia, 2010. – P. 131-135.

14. **Ставицкая М.В.** Рентгеноспектральный анализ воздушных аэрозолей / М.В. Ставицкая, Е.М. Комова // III Межр. конф. с международным участием: материалы. – Кызыл, 2011. – С. 192-195.

15. Коржова Е.Н. Выбор условий учета физико-химических свойств аэрозолей на результаты рентгенофлуоресцентного анализа с помощью рассеянного излучения / Е.Н. Коржова, А.А. Кондратьев, **М.В. Ставицкая** // VII Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов. – Новосибирск, 2011. – С. 139.

16. Разработка методики рентгенофлуоресцентного определения тяжелых металлов в атмосферных аэрозолях / **М.В. Ставицкая**, Е.Н. Коржова, О.В. Кузнецова, Ю.И. Сизых, А.Н. Смагунова // VII Всерос. конф. по рентгеноспектральному анализу: тезисы докладов. – Новосибирск, 2011. - С. 142.

Научное издание

СТАВИЦКАЯ Маргарита Вячеславовна

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ, СОБРАННЫХ НА ФИЛЬТР,
НА РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ РЕТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА**

Автореферат

Подписано в печать 6.02.2012. Формат 60x90 1/16
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 3

Издательство ИГУ
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36; тел. (3952) 24–14–36

