

УДК 502.2.08 + 504.3.054

Первые результаты исследования образцов атмосферного аэрозоля Среднего Урала методом масс-спектрометрии вторичных ионов

А.А. Щелканов¹, М.А. Коваленко², А.Я. Купряжкин², Ю.И. Маркелов¹,
В.А. Поддубный¹, В.М. Гадельшин^{2,3*}

¹Институт промышленной экологии УрО РАН
620990, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 20, Россия

²УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Россия

³Johannes Gutenberg Universität Mainz

Staudingerweg 7 D-55128 Mainz, Germany

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

Рассматриваются первые результаты исследования проб атмосферного аэрозоля Среднего Урала с помощью времяпролетного масс-спектрометра вторичных ионов. Обсуждается отбор проб аэрозоля аспирационным методом на фильтры КФБЖ и АФА. Проанализированы трудности, проявившиеся при проведении масс-спектрометрии «напрямую», т.е. без предварительной пробоподготовки. На основании полученных результатов масс-спектрометрии и оптической микроскопии поверхности фильтров рассматриваются дальнейшие перспективы их использования для пробоотбора аэрозольных микрочастиц.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ), аэрозольные фильтры; atmospheric aerosol, secondary ion mass spectrometry (SIMS), aerosol filters.

Введение

По данным Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) за 2016 г., загрязнение окружающего воздуха является причиной преждевременной смерти для 4,2 млн чел.; при этом менее 10% населения Земли проживает в областях, где качество воздуха соответствует рекомендациям ВОЗ [1]. Особого внимания заслуживают атмосферные аэрозоли — сложные по составу и строению частицы разных фракций, представляющие собой смесь твердых, жидких или смешанных частиц, которые состоят из органических, неорганических и комплексных соединений [2]. Такие примеси оказывают как прямое, так и косвенное влияние на процессы, протекающие в окружающей среде и в живых организмах [3–6]. Несмотря на то что в последние несколько лет суммарная динамика выбросов от стационарных источников, расположенных на территории Российской Федерации (РФ), снижается, объемы выбросов от нестационарных источников, таких как железнодорожный и автомобильный транспорт, увеличиваются.

В городах с развитой промышленностью наблюдается рост концентрации загрязняющих веществ, однако средние концентрации взвешенных веществ в 209 городах РФ за 2015–2019 гг. сохранились на одном уровне [7, 8].

Большим количеством источников выбросов в атмосферу взвешенных частиц определяется широкое разнообразие их химического состава и пространственной структуры. Для исследования механизмов взаимодействия аэрозольных микрочастиц с окружающей средой важное значение приобретает не только возможность определения валовых концентраций составных веществ, но и умение получать информацию о распределении химических элементов по структуре частиц. Масс-спектрометрия вторичных ионов (МСВИ) является перспективным методом для исследования микрочастиц окружающей среды, так как обладает требуемыми возможностями: при помощи этого метода можно одновременно анализировать химический состав атмосферного аэрозоля и распределение его элементов по поверхности частиц и в объеме образца с высоким пространственным разрешением [9].

Цель настоящей работы — анализ результатов применения разрабатываемой методики анализа образцов городского атмосферного аэрозоля Среднего Урала на основе метода МСВИ. Рассмотрены первые результаты, полученные с помощью времяпролетного масс-спектрометра вторичных ионов, обсуждаются достоинства и недостатки используемой методики отбора проб взвешенных частиц.

* Алексей Александрович Щелканов (a.shchelkanov@ecko.uran.ru); Максим Алексеевич Коваленко (akm_max@mail.ru); Анатолий Яковлевич Купряжкин (a.ya.kupryazhkin@urfu.ru); Юрий Иванович Маркелов (markelov@ecko.uran.ru); Василий Алексеевич Поддубный (basil@ecko.uran.ru); Вадим Маратович Гадельшин (galdeshinvm@mail.ru).

Материалы и методы

Пробоотбор

Пробы аэрозольных частиц получали путем прокачки атмосферного воздуха через пробоотборники с фильтрами (аспирационный метод), установленными на высоте ~8 м от поверхности земли на плоской крыше здания Института промышленной экологии УрО РАН в Екатеринбурге (56°50'59,9" с.ш., 60°39'14,0" в.д.). В радиусе 400 м находятся улицы с низкой и средней интенсивностью движения автотранспорта; поблизости расположены научные институты РАН, дендропарк, гостиница, жилые дома. Преобладающие направления ветров — западные (З) и западно-северо-западные (ЗСЗ) (согласно архиву gr5.ru, с 1 декабря 2005 г. по 13 декабря 2020 г. З — 14,6%, ЗСЗ — 13,8%).

Для пробоотбора использовались волоконистые фильтры КФБЖ (диаметр 257 мм), АФА-ВП и АФА-ХА (оба диаметром 47 мм) совместно с большеобъемным пробоотборником Strohlein Instruments HVS 1500 и с аспиратором ПА-300М соответственно. После извлечения фильтров с пробой атмосферного аэрозоля из пробоотборника они запечатывались в бумажный конверт. Дальнейшее хранение осуществлялось в условиях комнатной температуры и влажности, без доступа света.

При проведении пробоотбора независимо измеряются сопутствующие метеорологические параметры: температура окружающей среды, атмосферное давление, влажность, направление и скорость ветра и др. Измерения выполняются с помощью автоматизированного ультразвукового метеорологического комплекса «Метео-2» [10]. Кроме того, параллельно регистрируются результаты измерений концентраций $PM_{2.5}$ и аэрозольная оптическая толщина с помощью сенсоров Panasonic $PM_{2.5}$ [11] и солнечного фотометра SP-9 [12]. Сопутствующие измерения необходимы, чтобы в будущем иметь возможность интерпретации полученных результатов с учетом параметров окружающей среды.

Масс-спектрометрия вторичных ионов

Образцы атмосферного аэрозоля были исследованы на времяпролетном масс-спектрометре вторичных ионов PHI TRIFT V nanoTOF, где для анализа поверхности образцов использовалась Bi^+ ионная пушка. Этот прибор обладает высокой пространственной разрешающей способностью, позволяющей визуализировать результаты послойного анализа поверхности образца растром в 256 на 256 клеток, с минимальным размером клетки порядка 10 нм [13].

Для масс-спектрометрического исследования от фильтров отрезались участки площадью ~3 см² (по размеру ячейки на предметном столике масс-спектрометра). Аэрозольные микрочастицы анализировались непосредственно с поверхности фильтра без предварительной пробоподготовки. Естественно, что в таком случае получаемые масс-спектры являются суммой сигналов от аэрозоля и материала

фильтров. Для исключения сигнала от материала фильтров дополнительно были получены спектры чистых фильтров (фоновый сигнал). Чтобы избежать накопления на поверхности образцов электрического заряда, нарушающего фокусировку пучка первичных ионов, поверх каждой ячейки предметного столика с образцами помещалась металлическая сетка либо пластинка с узкими прорезями.

Для получения предварительной информации о расположении и распределении аэрозольных микрочастиц в пространстве было решено воспользоваться методами оптической микроскопии и профилометрии поверхности фильтров. Для этого применялись оптический микроскоп Olympus BX-53, оснащенный сканирующим столиком SIAMS Stable, и зондовый профилометр Bruker DektakXT.

Результаты и обсуждение

Оптическая микроскопия и зондовая профилометрия

Анализ поверхности образцов с помощью профилометра, как и ожидалось, показал сильную неоднородность структуры всех использованных фильтров. Сложный рельеф поверхности, сформированный хаотичным наложением и переплетением волокон материала фильтра, значительно затрудняет определение расположения исследуемых микрочастиц. Кроме того, толщина волокон сопоставима с размером атмосферного аэрозоля в наиболее интересном диапазоне от 1 до 10 мкм, в результате чего локализация отдельных частиц возможна только для значительно более крупных аэрозолей или аэрозольных кластеров.

На рис. 1 представлены результаты оптической микроскопии поверхности фильтра КФБЖ с пробой атмосферного аэрозоля на нем. Хорошо различимы частицы с линейными размерами (L) от 1 до 100 мкм, а также характерная волокнистая структура материала фильтра. Следует отметить, что непосредственно на поверхности обнаруживаются частицы размером более 10 мкм; при этом они проникают между волокон фильтра с частичным взаимным перекрытием. Более мелкие частицы, до 10 мкм, распределяются преимущественно в глубине материала фильтра, что делает невозможным их микроскопическое исследование без предварительного извлечения.

Времяпролетная масс-спектрометрия вторичных ионов

Как и следовало ожидать, метод «прямого» исследования микрочастиц с поверхности фильтра без предварительной пробоподготовки продемонстрировал значительный уровень фонового сигнала от материала фильтра, сопоставимый с сигналом пробы атмосферного аэрозоля (рис. 2). В методе МСВИ детектируемый сигнал может характеризовать как элементарные ионы, так и ионы солей, молекул и молекулярных осколков; прямое сравнение этих сигналов может быть затруднено, так как химические

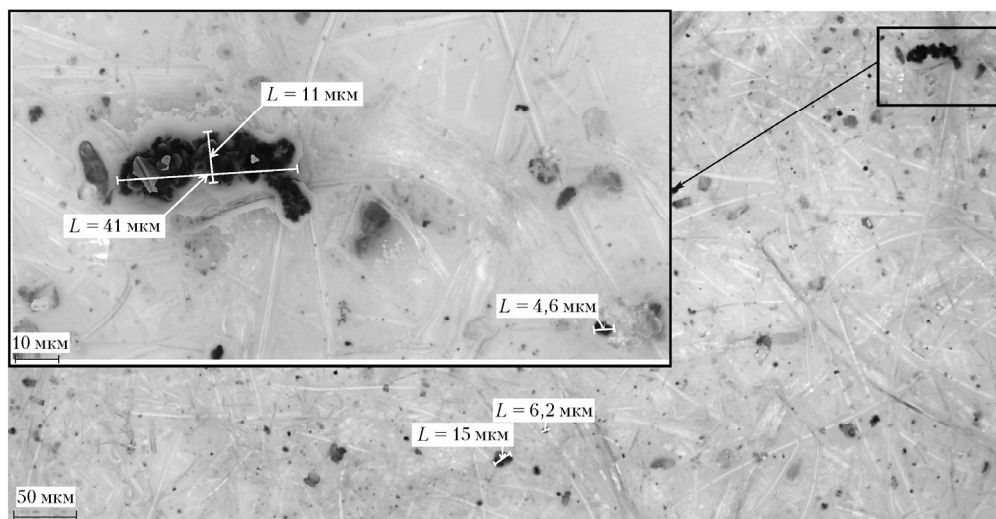


Рис. 1. Оптическое изображение микрочастиц атмосферного аэрозоля на поверхности фильтра КФБЖ. Изображение получено с помощью программного обеспечения SIAMS 800

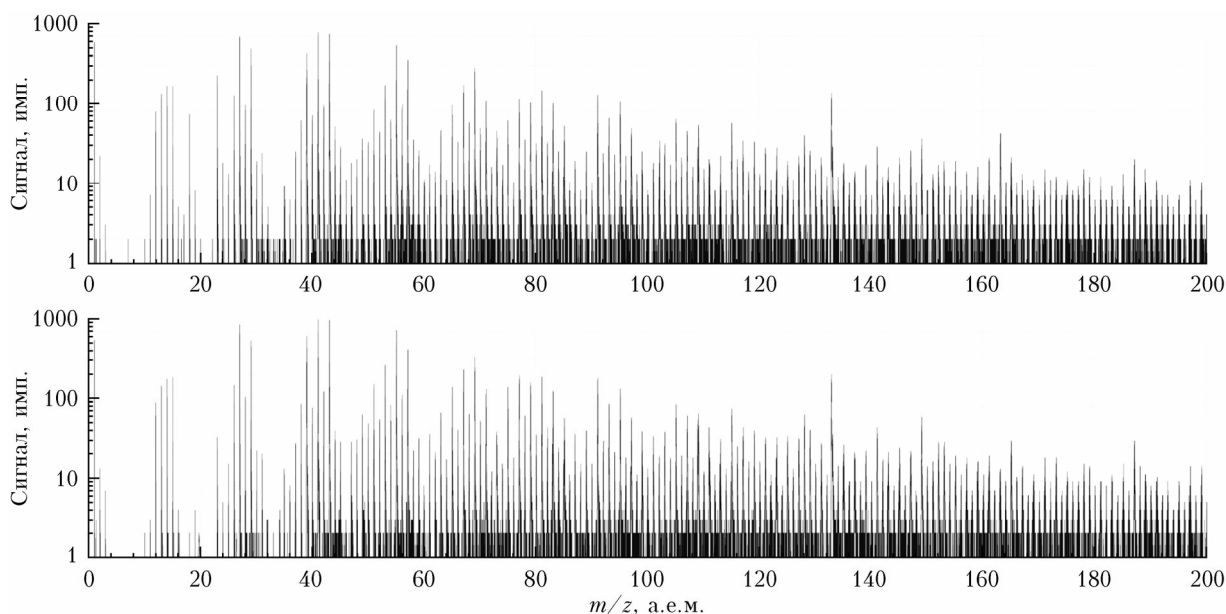


Рис. 2. Типичные масс-спектры вторичных ионов на примере фильтра АФА-ВП с пробой аэрозоля (верхний график) и чистого фильтра АФА-ВП (нижний график)

составы материалов использованных фильтров достаточно сложны, что может привести к искажениям в идентификации состава аэрозоля. Расшифровка полученных масс-спектров является нетривиальной задачей, требующей использования калибровочных образцов, интеркалибровки результатов с другими методами исследования или накопленной базы результатов измерений. Такая база данных будет постепенно создаваться и будет более подробно рассмотрена в следующих работах. Приведенный ниже анализ состава аэрозольных микрочастиц основывается на базе ионов, встроенной в коммерческий программный комплекс масс-спектрометра PHI TRIFT V папоTOF.

На рис. 3 приведены некоторые участки масс-спектров, соответствующие элементам или соедине-

ниям с массами $m = 18, 23$ и 59 а.е.м. (при условии единичного заряда ионов z), на которых можно показать ключевые особенности полученных результатов. Так, сигнал для соединений с массой 18 а.е.м. от пробы аэрозоля более выражен, чем фоновый сигнал, для фильтров типа АФА; он может соответствовать как ионам NH_4^+ , так и H_2O^+ , которые образуются в ходе рекомбинаций ионов водорода с гидроксильными на поверхности частиц [14]. Для веществ с массой 23 а.е.м. сигнал более выражен для фильтров КФБЖ, с максимальным значением от чистого фильтра; скорее всего, он соответствует ионам Na^+ . Наиболее вероятно, что этот ион в большем количестве содержится в материале фильтра, так как наблюдается снижение интенсивности сигнала при исследовании образцов аэрозолей по сравнению

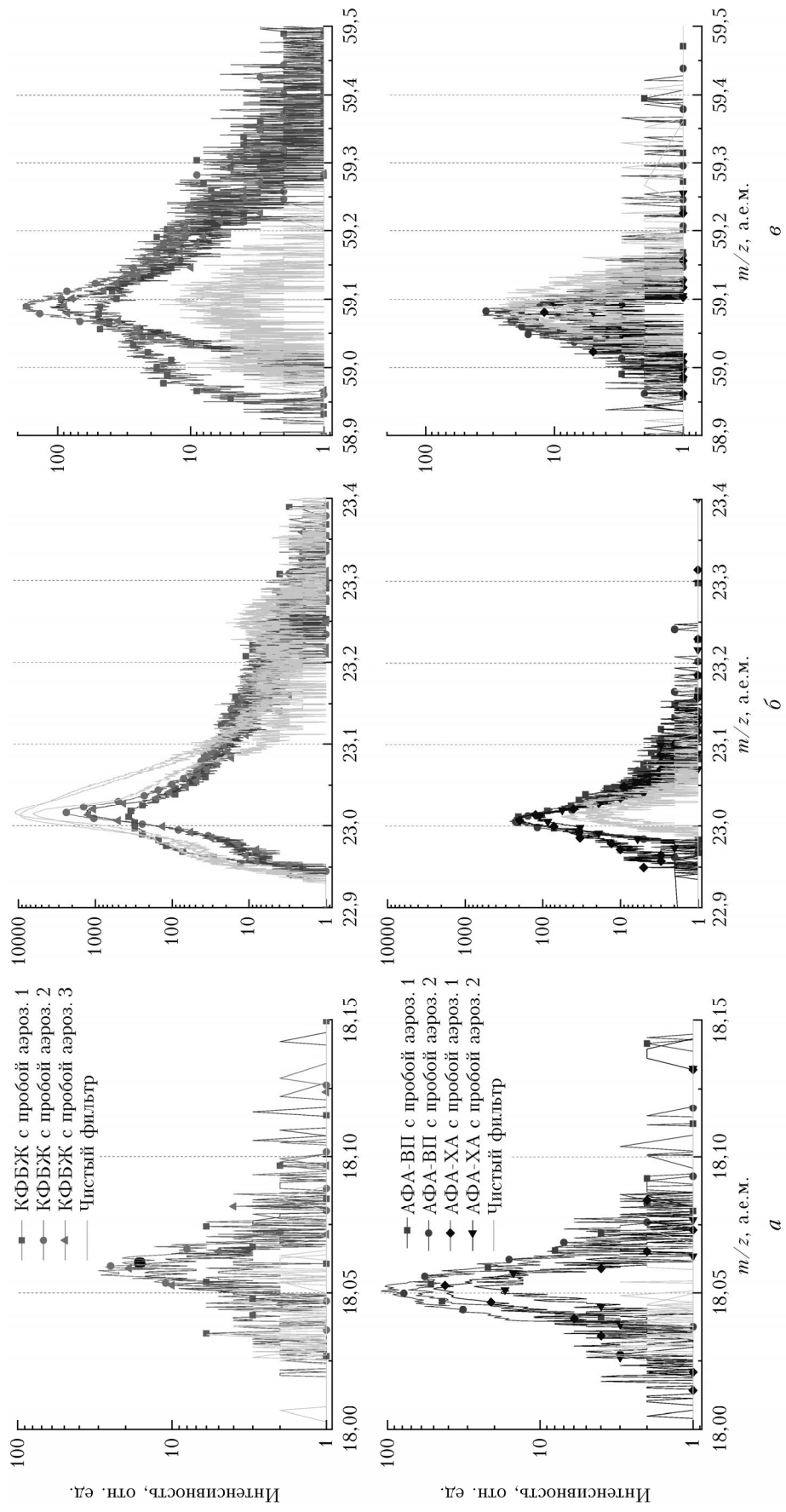


Рис. 3. Участки масс-спектров фильтров КФБЖ (верхний ряд) и АФА (нижний ряд) с пробами аэрозолей (темные линии с точками) и без (серые линии без точек), соответствующие элементам или соединениям с массами 18 (а), 23 (б) и 59 а.е.м. (в)

с сигналами чистого фильтра, что объясняется перекрытием материала фильтра аэрозольными частицами. Сигнал для веществ с массой 59 а.е.м. также более выражен для фильтров КФБЖ; вероятно, этой массе соответствуют ионы органических соединений $C_3H_7O^+$, однако возможно присутствие и ионов кобальта. В целом имеет смысл говорить только

об анализе спектров для одного типа фильтров, потому что наблюдаемые различия могут быть связаны как с особенностями пробоотбора, так и с условиями хранения и транспортировки образцов.

На рис. 4 приведены карты распределения химического состава по поверхности исследуемого образца, полученные путем визуализации результатов

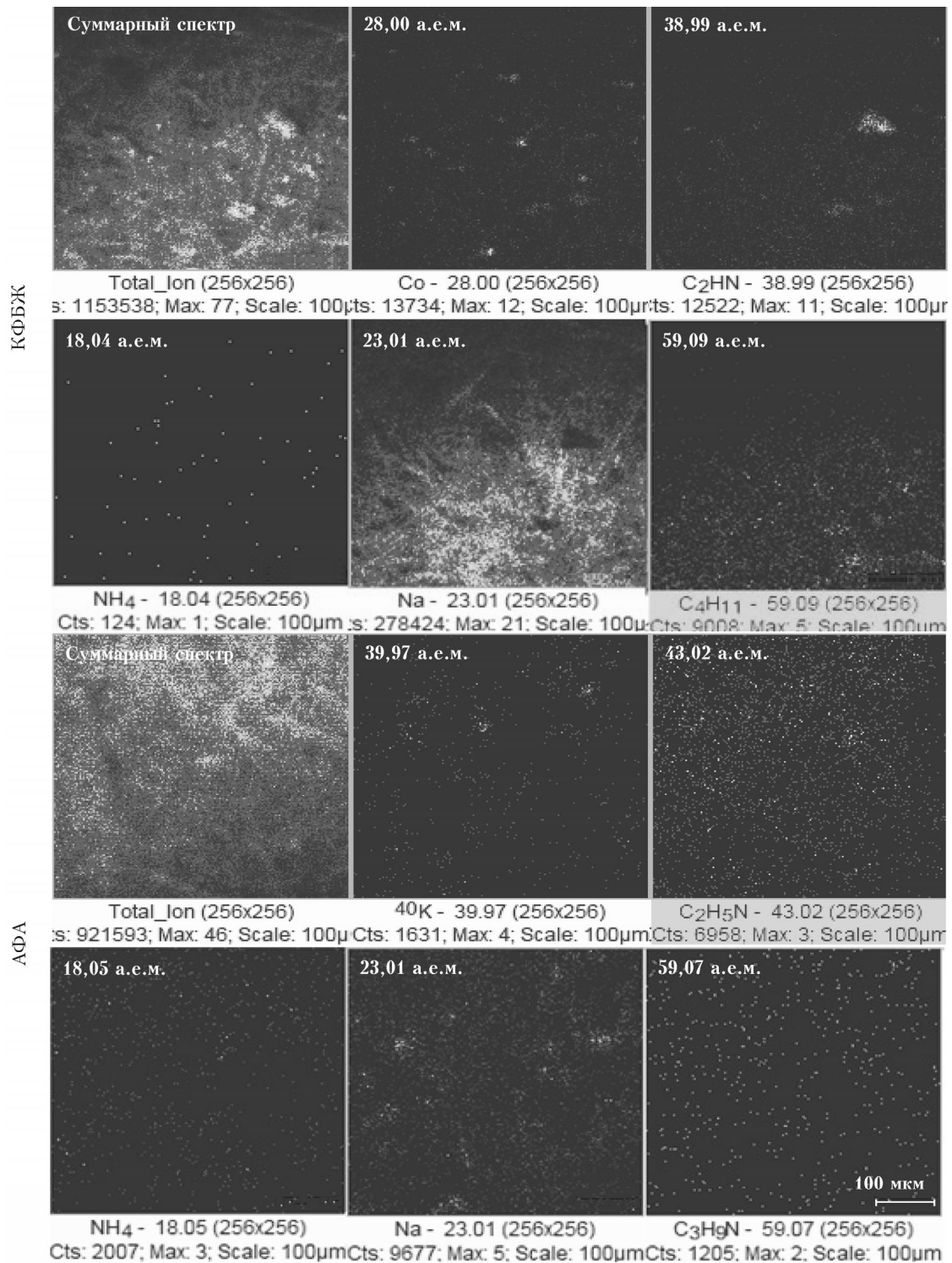


Рис. 4. Визуализация масс-спектров поверхности фильтров КФБЖ и АФА. Более светлые области соответствуют наибольшей интенсивности сигнала

Заключение

масс-спектрометрии вторичных ионов. Хорошо заметны аэрозольные микрочастицы размером от 15 мкм, особенно на фильтре КФБЖ. Как показывают результаты оптической микроскопии (см. рис. 1), наблюдаемые крупные комплексы могут состоять из более мелких, склонных к агломерации частиц.

Визуализация результатов масс-спектрометрии подтвердила предположение о том, что масса 23 а.е.м. характерна для материала фильтра: видно, что этот ион практически однородно распределен по исследуемой поверхности и только крупные частицы аэрозоля оставляют «темные пятна» на его фоне. Карты же распределения масс 28 и 39 а.е.м. наиболее вероятно соответствуют атмосферному аэрозолю, поскольку их пространственное расположение имеет отчетливую локализацию.

Перспективы совершенствования пробоотбора

Как следует из микроскопического и профилометрического анализов, волокнистые фильтры по своей структуре ожидаемо оказались неоднородными, многослойными и со сложным рельефом поверхности. При исследовании образцов атмосферного аэрозоля «напрямую», т.е. без дополнительной пробоподготовки, особенности структуры фильтров могут также приводить к искажениям результатов масс-спектрометрии. К примеру, процесс выбивания вторичных ионов может происходить сразу на нескольких слоях фильтра, что может привести к некорректной пространственной визуализации и, следовательно, некорректной общей интерпретации полученных данных. При этом мелкие и некоторые крупные частицы вообще не будут поддаваться исследованию, так как располагаются в глубине фильтрующего материала.

Представляется необходимым дальнейшее совершенствование методики пробоотбора, испытание новых типов фильтров, например мембранных. Среди существующей номенклатуры фильтров этого типа интерес представляют трековые мембраны, обладающие ровной поверхностью и круглыми пораами. Большая часть частиц фиксируется на поверхности фильтра, что существенно упрощает их локализацию и дальнейшее исследование. Одним из недостатков такого типа фильтров является меньший объем прокачиваемого воздуха по сравнению с волокнистыми; кроме того, материал фильтра также имеет сложный химический состав. Другим перспективным решением может быть применение фильтров с простым одноэлементным химическим составом, например мембраны из серебра [15]. Серебряные мембраны как токопроводящий материал помогут избежать трудностей, вызванных искажением пучка первичных ионов из-за накопления заряда ионной пушки на поверхности образца. Конечно же, не стоит полностью отказываться и от традиционных методов с предварительной пробоподготовкой и переносом исследуемых частиц на специальные проводящие подложки.

В работе представлены первые результаты исследования атмосферного аэрозоля Среднего Урала методами масс-спектрометрии вторичных ионов. В рамках разработки собственной методики аэрозольные частицы отбирались аспирационным способом на волокнистые фильтры КФБЖ и АФА, широко используемые для валового химического анализа состава образцов. Отобранные пробы исследовались на масс-спектрометре вторичных ионов «напрямую», т.е. без дополнительной пробоподготовки. Полученные результаты говорят об успешном применении такого подхода: визуализация поверхности демонстрирует отчетливую разницу между микрочастицами и материалом фильтра. Однако сложный химический состав фильтров создает определенные трудности не только для количественного, но и для качественного анализа состава и структуры аэрозольных частиц. Кроме того, волокнистая структура фильтров препятствует локализации отдельных микрочастиц и делает невозможным корректное исследование аэрозолей, скрытых в глубине материала фильтра.

Чтобы избавиться от вышеупомянутых недостатков, планируется использовать иные типы фильтров для пробоотбора, в частности мембранные, среди которых особое внимание заслуживают мембраны с одноэлементным составом, позволяющие существенно снизить уровень фонового сигнала от материала фильтра. Также интересным представляется разделение частиц по фракциям и их изучение в отдельности. Такой подход позволит получить информацию не только о характерном составе и структурных особенностях определенной фракции атмосферного аэрозоля, но и о территориальных отличиях в зависимости от местности: город, пригород, сельская местность, фоновый район.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-05-50138). Отдельную благодарность выражаем Александру Олеговичу Гусеву из компании SIAMS за помощь в проведении оптической микроскопии.

1. *Air pollution* [Electronic resource]. URL: <https://www.who.int/westernpacific/health-topics/air-pollution> (last access: 29.12.2020).
2. *Air Quality Guidelines: Global Update 2005: Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide, and Sulfur Dioxide* / World Health Organization (eds.). Copenhagen, Denmark: World Health Organization, 2006. 484 p.
3. *Hime N., Marks G., Cowie C.* A comparison of the health effects of ambient particulate matter air pollution from five emission sources // *Int. J. Environ. Res. Public Health*. 2018. V. 15, N 6. P. 1206.
4. *Jung S.J., Mehta J.S., Tong L.* Effects of environment pollution on the ocular surface // *Ocul. Surf*. 2018. V. 16, N 2. P. 198–205.
5. *Ali M.U., Liu G., Yousaf B., Ullah H., Abbas Q., Munir M.A.M.* A systematic review on global pollution status of particulate matter-associated potential toxic elements and health perspectives in urban environment // *Environ. Geochem. Health*. 2019. V. 41, N 3. P. 1131–1162.

6. Grantz D.A., Garner J.H.B., Johnson D.W. Ecological effects of particulate matter // *Environ. Int.* 2003. V. 29, N 2–3. P. 213–239.
7. Обзор состояния и загрязнения окружающей среды в Российской Федерации Информационно-аналитические материалы Продукция Росгидромет [Электронный ресурс]. URL: <http://www.meteorf.ru/product/infomaterials/90/> (дата обращения: 29.12.2020).
8. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2018 году». М.: Минприроды России; НПП «Кадастр», 2019. 844 с.
9. *ToF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry* / J.C. Vickerman, D. Briggs (eds.). Manchester: IM Publications LLP, Surface Spectra Limited, 2013. 732 p.
10. Гладких В.А., Макиенко А.Э. Цифровая ультразвуковая метеостанция // *Приборы*. 2009. № 7. С. 21–25.
11. Nakayama T., Matsumi Y., Kawahito K., Watabe Y. Development and evaluation of a palm-sized optical PM_{2.5} sensor // *Aerosol Sci. Technol.* 2018. V. 52, N 1. P. 2–12.
12. Сакерин С.М., Кабанов Д.М., Ростов А.П., Турчинович С.А., Князев В.В. Солнечные фотометры для измерения спектральной прозрачности атмосферы в стационарных и мобильных условиях // *Оптика атмосф. и океана*. 2012. Т. 25, № 12. С. 1112–1117; Sakerin S.M., Kabanov D.M., Rostov A.P., Turchinovich S.A., Knyazev V.V. Sun photometers for measuring spectral air transparency in stationary and mobile conditions // *Atmos. Ocean. Opt.* 2013. V. 26, N 4. P. 352–356.
13. TOP Page 1 ULVAC-PHI, Inc. [Electronic resource]. URL: <https://www.ulvac-phi.com/en/> (last access: 18.01.2021).
14. Иванов В.П., Трухан С.Н., Кочубей Д.И., Куценко-гий К.П., Макаров В.И. Анализ природы адсорбированных слоев атмосферных аэрозолей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2006. № 14. С. 449–452.
15. Silver Membranes – Membrane Disc Filters [Electronic resource]. URL: <https://www.sterlitech.com/silver-membranes.html> (last access: 29.12.2020).

A.A. Shchelkanov, M.A. Kovalenko, A.Ya. Kupryazhkin, Yu.I. Markelov, V.A. Poddubny, V.M. Gadelshin. First results of the study of particulate matter samples of the Middle Ural using the secondary ion mass spectrometry.

The first results of studying atmospheric aerosol samples from the Middle Urals using a time-of-flight secondary ion mass spectrometer are considered. The aerosol sampling by the aspiration method on KFBZh and AFA filters is discussed. The difficulties in carrying out mass spectrometry "directly", that is, without preliminary sample preparation, are analyzed. On the basis of the results of mass spectrometry and optical microscopy of the filter surface, further prospects of their use for sampling aerosol microparticles are considered.