

АППАРАТУРА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

УДК 551.543

К.П. Куценогий, Г.А. Ковальская, А.И. Смирнова, Н.С. Буфетов, В.Б. Барышев

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНОГО АНАЛИЗА СОСТАВА АЭРОЗОЛЕЙ

Обсуждаются возможности применения рентгенофлуоресцентного анализа атмосферных аэрозолей и указаны источники погрешностей при определении концентраций химических элементов. Приводятся примеры анализа с помощью данной методики конкретных проб атмосферных аэрозолей Новосибирской области.

Химический состав аэрозолей – важная характеристика этой дисперсной системы. Особенностями, затрудняющими анализ атмосферных аэрозолей (АА), являются многокомпонентность состава с широким диапазоном изменения содержания отдельных составляющих и низкая массовая концентрация анализируемых веществ. Поэтому для измерения состава АА в настоящее время используются самые современные высокочувствительные аналитические методы. Среди них особое место занимают различные варианты ядерно-физических методов и, в частности, рентгенофлуоресцентный метод. Высокая чувствительность при определении многоэлементного состава привела к широкому использованию этого метода при изучении свойств атмосферных аэрозолей.

Использование синхротронного многохроматизированного рентгеновского излучения для возбуждения флуоресценции при проведении рентгенофлуоресцентного элементного анализа (РФАСИ) дает существенно лучшие результаты по сравнению с использованием для этой же цели электронных, протонных или ионных пучков. Это связано с тем, что для рентгеновского излучения сечения ионизации внутренних K и L оболочек атома в области средних и тяжелых элементов на 1–3 порядка выше, чем сечение ионизации для частицы, а фон, создаваемый тормозным излучением электронов в образце, на 1–3 порядка ниже. РФАСИ является также более перспективным по сравнению с классическим рентгенофлуоресцентным методом, так как возбуждение характеристического излучения с помощью синхротронного излучения позволяет повысить чувствительность данного метода на 2–3 порядка [1].

Эффективность применения того или иного аналитического метода в сильной мере зависит от точности определения измеряемой величины. Поэтому в данной статье прежде всего рассматриваются основные источники погрешностей при измерении концентрации химических элементов в атмосферном аэрозоле при многоэлементном РФАСИ-анализе и приводятся некоторые результаты, полученные с помощью описываемой методики, показывающие возможности метода на конкретных образцах аэрозолей Сибирского региона. Результаты исследований, приводимые ниже, связаны с реализацией задач аналитического блока комплексного проекта «Аэрозоли Сибири» [2]. Источники погрешностей рассматриваются согласно отдельным этапам процесса получения величин концентраций химических элементов.

Первым этапом является получение рентгеновского спектра образцов, получаемых при отборе аэрозольных проб. Техника получения рентгеновского спектра с помощью синхротронного излучения описана в [3]. Применяемый нами детектор позволяет исследовать спектры элементов от калия до урана. Для элементов от K до Sn при определении концентраций используются линии, образуемые переходами $L2-K$ и $L3-K$, т.е. линии $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ (дублет), рассматриваемые как одна линия из-за малого различия в энергии. Сумма вероятностей переходов $L2-K$ и $L3-K$, рассматриваемых вместе, изменяется от 0,8870 до 0,8212, т.е. не более чем на 8 %, что тем не менее необходимо учитывать при количественных измерениях концентраций. Для элементов от Sb до U используются спектральные линии, образуемые переходами $M5-L3$ и $M4-L3$, которые также рассматриваются вместе. Относительные вероятности суммы

этих линий в группе линий *L3* изменяются соответственно от 0,8423 до 0,7429, т.е. на 13 %, что опять же должно быть учтено в дальнейшем.

Большинство измерений производилось при энергиях пучка порядка 25 кэВ. Такая энергия возбуждения не позволяет измерять концентрации группы элементов от Ru до Sn из-за трудности разделения спектральных линий этих элементов и комптоновского излучения.

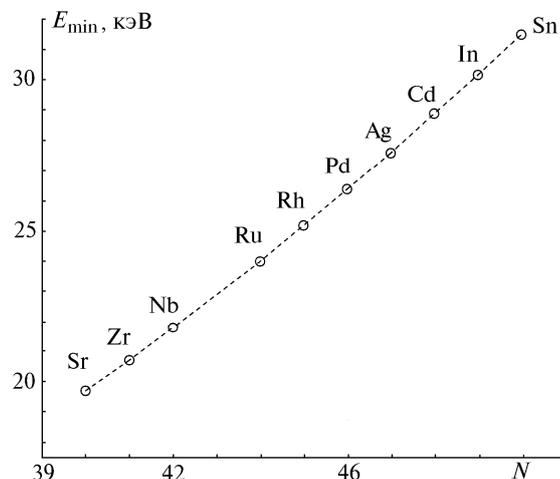


Рис. 1. Зависимость минимальной энергии возбуждения пучка, позволяющей устойчиво регистрировать линии соответствующих элементов

На рис. 1 приведена зависимость необходимой минимальной энергии возбуждения пучка $E(N)$, позволяющая устойчиво регистрировать линии соответствующих элементов (N – номер элемента в таблице Менделеева).

Основные источники погрешностей при получении спектра связаны с типом детектора, с изменением интенсивности пучка (и, соответственно, интенсивности рентгеновского излучения) во время эксперимента и с неравномерностью распределения химического элемента на поверхности образца.

Для определения воспроизводимости экспериментальных данных были рассмотрены результаты двухлетних 44 измерений стандартного образца, содержащего одинаковое количество (по 10 мкг/см²) элементов Ca, Cr, Fe, Cu, Sr. При анализе результатов рассматривалась величина пика спектральной линии, соответствующей каждому из указанных элементов. Сравнение результатов измерений показало, что чувствительность детектора для данной линии зависит от энергии возбуждения пучка. Речь идет об относительной чувствительности $a = S_i/S_{Fe}$, где S_i – высота пика линии i -го элемента, S_{Fe} – высота пика линии железа. Итоги этой серии экспериментов показаны в табл. 1, где E – энергия возбуждения; a – среднее значение чувствительности канала для Ca по отношению к Fe; da – средняя погрешность; n – количество обработанных образцов. Измерения 1, 3, 4 были проведены на одном детекторе, измерения 2 – после смены детектора. Как видно из табл. 1, разброс не превышает 2,4 %. Наличие разброса связано возможно с неравномерностью распределения химических элементов на поверхности стандартного образца.

Таблица 1

Воспроизводимость экспериментальных результатов

Номер серии эксперимента	E , кэВ	a	da , %	n
1	25	0,142	2,4	21
2	25	0,168	1,2	8
3	23	0,114	2,2	7
4	20	0,0957	2,2	8

Спектр, полученный в виде таблицы (число импульсов в каждом из 1000 энергетических каналов детектора), обрабатывается численно для получения относительных интенсивностей спектральных линий. Это является вторым этапом процедуры измерения концентраций химических элементов.

Относительные интенсивности линий определяются величиной площади, ограниченной контуром линии и фоновой кривой. Расчет относительных интенсивностей производится с помощью стандартной методики [4]: спектр (контуры линий и фоновая кривая) аппроксимируется многочленом, где фоновая кривая представлена в виде некоторой функции с неизвестными параметрами, а контуры в виде кривой Гаусса также с неизвестными параметрами. Параметры, определяющие форму спектра, рассчитываются из условия минимизации квадратичного отклонения измеренного контура от рассчитанного.

Основным источником погрешностей на данном этапе является расчет по неадекватной измеряемому спектру модели. (Модель – задание вида фоновой кривой и перечень учитываемых при расчете элементов).

В табл. 2 приведены результаты расчетов относительной интенсивности линий для двух моделей фоновой кривой: 1 – экспонента 3-го порядка (экспонента от полинома 3-го порядка) и 2 – экспонента 6-го порядка (экспонента от полинома 6-го порядка).

Таблица 2

Относительная интенсивность линий химических элементов для двух моделей фоновой кривой (стандартный образец)

Модель	Элемент									
	Ca	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Zr
1	677	320	0	14142	0	0	29952	1128	93912	473
2	543	458	216	14594	280	296	30463	1468	93490	543

Из табл. 2 видно, что при измерении малых концентраций влияние выбора вида фоновой кривой приводит к значительным погрешностям. Результаты обработок большого количества образцов с заданным количеством элементов показали, что наименьшая погрешность, вносимая выбором формы фоновой кривой, наблюдается при использовании экспоненты 3-го порядка.

Главная погрешность при математической обработке спектра по стандартной методике возникает при неучете в модели линий, которые реально существуют. Дело в том, что неучет этих линий приводит к завышению квадратичного отклонения между измеренным и рассчитанным спектрами. Согласно процедуре минимизации это приводит к увеличению вклада фона и тем самым к уменьшению значений интенсивностей заложенных в модель и близко лежащих (по энергетической шкале) к неучтенной линий. Такая погрешность существенна при измерении интенсивности слабых линий, так как из-за нее повышается порог определения концентраций. Примером служит табл. 3, где представлены результаты измерений одного и того же стандартного образца по двум моделям, включающим разное количество элементов.

Таблица 3

Зависимость результатов от выбора модели обработки

Элемент	E линии, кэВ	Относительные концентрации	
		1-я модель	2-я модель
Ca	3,691	1112	1230
I	3,937	–	73
Sc	4,089	–	137
Ba	4,464	–	89
La	4,651	–	134
Ce	4,838	–	57
V	4,950	–	30
Nd	5,228	–	28
Cr	5,412	5765	6096
Sm	5,633	–	203
Fe	6,399	18591	19144
Er	6,945	–	344
Cu	8,041	39840	40163
Zn	8,631	203	453

Данные, приведенные в табл. 3, выбраны из расчетов, которые проводились либо по модели с 20 элементами (1-я модель), либо с 35 элементами (2-я модель). Для АА, которые имеют в своем составе большое количество элементов, необходимо при построении модели учитывать возможно большее их количество. Пример такого расчета приведен в табл. 4.

Как видно из табл. 4, кроме Sc, Cs, Pr и U хотя бы в одном из обработанных спектров обнаружено содержание каждого из перечисленных в столбце 1 элементов. Таким образом, мы видим, что РФАСИ позволяет измерять в аэрозольных пробах одновременно до 40 элементов.

Таблица 4

Результаты обработки образцов аэрозолей, отобранных на станции фонового мониторинга в г. Новосибирске (ст. Огурцово)

Элемент	Плотность химических элементов на образцах, мкг/см ²				
	N образца				
	1	2	3	4	5
K	2,0820	0,0000	3,3115	0,0000	8,4918
Ca	3,4459	6,4189	25,5676	17,7027	15,7027
Sc	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	0,0000	0,7512	2,4732	3,4293	2,6732
V	0,0000	0,0000	0,0000	0,2779	0,0000
Cr	0,0467	0,0844	0,0000	0,0700	0,0000
Mn	0,0583	0,0937	0,1692	0,4120	0,0000
Fe	2,6426	2,7977	11,0108	10,5080	9,9983
Co	0,0140	0,0251	0,0538	0,0308	0,0563
Ni	0,0169	0,0075	0,0000	0,0140	0,0179
Cu	0,0712	0,0456	0,0615	0,0422	0,0545
Zn	0,1436	0,0643	0,1588	0,1265	0,1090
Ga	0,0049	0,0061	0,0057	0,0111	0,0043
As	0,0362	0,0272	0,0678	0,0965	0,0393
Se	0,0080	0,0031	0,0033	0,0027	0,0045
Br	0,6499	0,5528	0,5606	0,5615	0,5936
Kr	0,0257	0,0197	0,0454	0,0573	0,0218
Rb	0,0116	0,0101	0,0453	0,0214	0,0299
Sr	0,0174	0,0097	0,0640	0,0542	0,0563
Y	0,0000	0,0000	0,0112	0,0012	0,0043
Zr	0,0060	0,0079	0,0359	0,0751	0,0396
Mo	0,0016	0,0000	0,0000	0,0000	0,0015
Sb	0,6477	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Te	1,7156	0,0000	0,0000	3,6239	0,0000
I	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	1,6667
Cs	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ba	0,6701	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
La	0,2727	0,1780	0,3485	0,0000	0,7008
Ce	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,8294
Pr	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Nd	0,1137	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Sm	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0882
Eu	0,0000	0,0000	0,1686	0,0000	0,3487
Gd	0,0539	0,0000	0,0464	0,0000	0,2162
Tb	0,0000	0,0000	0,1827	0,0959	0,0861
Dy	0,0733	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Er	0,0181	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Lu	0,0109	0,0059	0,0000	0,0000	0,0000
Hf	0,0000	0,0098	0,0000	0,0025	0,0000
W	0,0061	0,0110	0,0000	0,0000	0,0000
Hg	0,0047	0,0080	0,0000	0,0029	0,0071
Tl	0,0039	0,0000	0,0041	0,0000	0,0000
Pb	0,0531	0,0000	0,0633	0,0000	0,0000
Bi	0,0000	0,0000	0,0086	0,0041	0,0000
Ra	0,0000	0,0000	0,0000	0,0065	0,0000
U	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000

Третий этап – определение абсолютных концентраций химических элементов. Для этого в каждой серии наряду с анализируемыми пробами измеряется образец стандарта (эталонный образец с известной поверхностной плотностью элементов). Точность рассчитанной поверхностной плотности анализируемых образцов определяется точностью задания параметров стандартного образца.

При многоэлементном анализе АА были использованы следующие стандарты:

1. Стандарт с элементами Ca, Cr, Fe, Cu, Sr в количестве 10 мкг/см² каждого элемента.
2. Стандарт с теми же элементами, но по 13,6 мкг/см² каждого элемента.
3. Стандарт с элементами Ca, Zn, Sr, Pb в количестве 13,6 мкг/см² каждого элемента.

Рассчитанные с помощью стандартов чувствительности детектора для каждого из элементов затем нормированы на чувствительность для железа. Чувствительность для остальных элементов получена с помощью интерполяции. На рис. 2 в качестве примера приведена калибровочная кривая для элементов от $N = 20$ до $N = 42$. Разброс данных для калибровочной кривой укладывается в 5%.

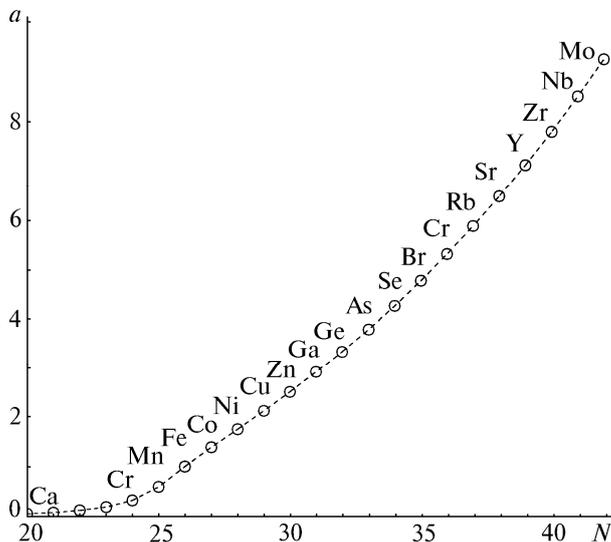


Рис. 2. Калибровочная кривая для химических элементов от $N = 2$ до $N = 42$ (энергия возбуждения 25 кэВ)

Последним этапом обработки образцов является расчет концентраций химических элементов в аэрозольных частицах. Точность такого расчета определяется характеристиками технических средств, используемых при заборе атмосферных проб. Обсуждение этого вопроса выходит за рамки данного сообщения.

Ниже приводятся результаты анализа многоэлементного состава аэрозолей, отобранных многокаскадным виртуальным импактором весной 1993 г. на геофизической станции ОИГГМ СО РАН, расположенной в 12 км от новосибирского Академгородка. В данном эксперименте в течение 9 суток отбирались суточные пробы с помощью четырехкаскадного импактора. Так как на последней ступени импактора ($d < 1$ мкм) осадок в первый день оказался незначительным, в остальные дни на эту ступень аэрозоли отбирались в течение оставшегося времени. Поэтому в табл. 5 приведены результаты статистической обработки только для грубодисперсной фракции ($d > 1$ мкм). В табл. 5 указаны результаты факторного анализа многоэлементного состава аэрозольных частиц трех разных фракций ($d > 6,6$; $6,6 > d > 3,8$ и $3,8 > d > 1$ мкм). В каждой из трех строк, соответствующей отдельной ступени импактора, указаны: элементный состав определяемого фактора, коэффициент обогащения по отношению к железу для каждого из указанных элементов, его среднегеометрическое отклонение, а также статистический вес выделяемого фактора (статнагрузка).

Хотя при измерении с помощью РФАСИ многоэлементного состава отдельной размерной фракции аэрозолей определяется до 30 элементов, в ряде проб содержание некоторых элементов ниже предела обнаружения. Поэтому для статистической обработки оказались пригодными только 13 элементов. Из табл. 5 видно, что для частиц различного размера методом факторного анализа выделяется до трех факторов (типов частиц). Те элементы, у которых коэффициент обогащения не превышает 10, по-видимому, можно отнести к частицам, образующимся при выветривании горных пород. Однако для ряда элементов EF много больше 10 и может превышать сотню. Обычно это связывают с аэрозолями антропогенного типа. Однако, как показали наши предыдущие исследования, район поселка Ключи относится к категории фоновых территорий [5]. Кроме того, здесь мы отмечаем высокие коэффициенты обогащения для грубодисперсной фракции ($d > 1$ мкм). Поэтому, как уже нами указывалось ранее [6], отнесение этих частиц к источникам антропогенного загрязнения было бы неверным. Следует также обратить внимание, что другие элементы, входящие в состав выделяемого фактора, могут иметь EF , близкий к 1. Исходя из этого, мы склоняемся к мысли, что в данном случае речь идет о почвенно-эрозионных частицах, которые выдуваются из верхнего слоя, где значительную долю составляют остатки растительного

опада. Для растительности и живых организмов могут наблюдаться значительные коэффициенты аккумуляции тех или иных элементов. В частности, одним из макроэлементов, характерных для растительности, считается К, который, как видно из табл. 5, обязательно присутствует в одном из трех факторов любой из размерных фракций. Более того, статистический вес фактора, в состав которого входит К, достаточно высок (0,3–0,42). Эти результаты качественно согласуются и с выводами о существенном вкладе частиц биогенного происхождения, полученными при анализе многоэлементного состава аэрозольных частиц [6–9]. Другой важный вывод этих исследований состоит в том, что в зависимости от количественного и качественного многоэлементного состава аэрозольных частиц могут изменяться и точность определяемых типов источников и их относительный вклад. Этот результат, в частности, следует из анализа, представленного в табл. 5, и результатов, в которых определялись только 20 элементов [10]. Аналогичное заключение было продемонстрировано и при обсуждении данных, представленных в табл. 3.

Таблица 5

Анализ многоэлементного состава аэрозолей различного размера

N ст.	d50 мкм	Элемент	1-й фактор								2-й фактор					3-й фактор		
			K	Ca	Ga	Rb	Pb	–	–	–	–Cl	Ti	Mn	Fe	–	Br	–	–
1	>6,6	EF	1,05	8,0	7,5	1,54	34	–	–	–	580	3,3	0,8	1	–	68	–	–
		SQ	1,71	1,5	4,5	2,6	2,0	–	–	–	3,5	1,5	1,4	1	–	3,6	–	–
Стат. нагр.			0,42								0,34					0,14		
2	6,6–	EF	1,5	6,0	2,7	6,6	25	58	1,4	40	270	1,1	6,2	–	–	1	1,6	–
		SQ	1,4	1,4	1,8	2,5	1,8	2,6	1,7	2,0	1,7	1,7	1,9	–	–	1	1,2	–
Стат. нагр.			0,41								0,20					0,26		
3	3,8–	EF	–Cl	Br	Sr	Y	Zr	–	–	–	–Ti	Zn	As	Rb	Pb	K	Ca	Fe
		SQ	590	150	2,6	2,2	1,4	–	–	–	4,3	6,8	510	2,2	160	1,3	4,1	1
Стат. нагр.			0,30								0,29					0,30		

Примечание. EF – коэффициент обогащения, SQ – среднеквадратичное отклонение.

Исследования выполнены при финансовой поддержке INTAS (грант 93-182), РФФИ (грант 94-05-17181) и грантов СО РАН для проведения экспедиционных работ.

1. Вольдсет Р. Прикладная спектроскопия рентгеновского излучения. М.: Атомиздат, 1997. 246 с.
2. Куценогий К.П. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 8. С. 1015–1022.
3. Барышев В.Б., Колмогоров Ю.П., Кулипанов Г.Н., Скринский А.Н. // Журнал аналитической химии. 1986. Т. 31. С. 389–401.
4. Van Espen P., Nullens H. and Adams F. // Nucl. Instr. Meth. 1977. V. 142. P. 243.
5. Koutsenogii P.K., Jaenicke R. // J. Aeros. Sci. 1994. V. 25. N 2. P. 377–383.
6. Куценогий К.П., Ван Малдерен Х., Хоорнаарт С., Ван Грикен Р., Куценогий К.П., Буфетов Н.С., Макаров В.И., Смоляков Б.С., Немировский А.М., Осипова Л.П., Крюков Ю.А., Ивакин Е.А., Посух О.Л., Бронштейн Е.Л. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. № 6. С. 712–719.
7. Ван Малдерен Х., Ван Грикен Р., Ходжер Т.В., Буфетов Н.С., Куценогий К.П. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 8. С. 1154–1162.
8. Van Malderen H., Van Grieken R., Bufetov N.S., Koutsenogii K.P. // Environmental Science & Technology. 1996. V. 30. N 1. P. 312–321.
9. Atmospheric aerosols in the Asian part of the former Soviet Union. Final report to INTAS project 93-0182 1.4.1995–31.3.1996. 74 p.
10. Koutsenogii P.K., Bufetov N.S., Smirnova A.I., Koutsenogii K.P. // Nucl. Instrum. Meth. Physics Res. 1996. A6492 (in press).

Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию
4 февраля 1997 г.

K.P. Koutsenogii, G.A. Kovalskaya, A.I. Smirnova, N.S. Bufetov,
V.B. Baryshev. **Synchrotron Radiation Measurements of the Multielemental Composition of Atmospheric Aerosol.**

The SRXFA method possibility to determine the multielemental composition of the atmospheric aerosol are discussed. The errors of this method are analyzed. The multielemental composition of the atmospheric aerosol sampled in Novosibirsk region are presented.