

УДК 551.510.42

А.Л. Власенко, А.Н. Анкилов, А.М. Бакланов, Б.С. Смоляков, Л.А. Павлюк

ИЗУЧЕНИЕ СУЛЬФАТНЫХ КОМПОНЕНТОВ АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ ВБЛИЗИ г. НОВОСИБИРСКА

Представлены результаты измерений концентраций серной кислоты и сульфата аммония в воздухе, полученные с помощью термоденудерной системы ECN. Приведены данные стандартного фильтрового анализа аэрозоля. Показано, что SO_4 в частицах содержится не только в форме вторичного аэрозоля сульфата аммония, а также в ассоциации с литофильными катионами кальция и магния.

Введение

Актуальная проблема изменения климата планеты включает в себя рассмотрение эффектов обратной связи. Возможно, именно благодаря этим эффектам не наблюдается прогнозируемого роста температуры Земли, связанного с увеличением концентрации диоксида углерода в воздухе. Одним из таких факторов является атмосферный аэрозоль, который участвует в процессах переноса излучения в атмосфере и может влиять на радиационный баланс [1]. Химический состав частиц влияет на их оптические свойства и поэтому является важной характеристикой.

Одним из основных компонентов атмосферного аэрозоля является сульфат, содержание которого обычно определяют в виде аниона в водной вытяжке. При таком анализе невозможно выяснить, в какой химической форме находился сульфат в исходных частицах (до растворения). Отсутствие этой информации затрудняет решение вопроса об источниках и времени жизни SO_4^{2-} в атмосфере. Недавно появился метод, который позволяет определять концентрацию конкретных химических форм сульфата в аэрозоле. В данной статье приведены результаты, полученные с помощью этой новой методики и стандартного анализа, выполненного в различных лабораториях.

Отбор и методы исследования аэрозольных проб

Атмосферный аэрозоль отбирался на фильтры АФА-ХА-20 («Изоотоп», Екатеринбург) с помощью центробежного насоса в районе Новосибирского академгородка. Через каждый фильтр прокачивалось около 100 м^3 воздуха при средней скорости 100 л/мин . Заборник находился на высоте $2,5\text{ м}$ от поверхности земли. До и после экспозиции фильтры хранились в эксикаторе над прокаленным силикагелем и несколько раз взвешивались. Данная процедура позволяла уменьшить ошибку определения массовой концентрации аэрозоля до 15%.

Ионный состав атмосферных частиц определялся следующим образом. Каждый фильтр с аэрозольным депозитом был поделен на две равные части и

подвергнут анализу в двух различных лабораториях – Института неорганической химии (ИНХ) и Института химической кинетики и горения (ИХКиГ) СО РАН (табл. 1). В обоих случаях половину фильтра помещали в пластиковый контейнер и добавляли 10 мл деминерализованной воды (система очистки Milli-Q $R = 10\text{ М}\Omega$). Концентрации ионов в водных вытяжках определялись методом жидкостной ионной хроматографии с кондуктометрическим детектором (см. табл. 1).

Таблица 1

Основные параметры хромографического анализа

| Параметры | ИНХ | ИХКиГ |
|-------------------|--|---------------------------------|
| Прибор | ХПИ | ILC-1 (Waters Asc.) |
| Сорбент | ХИКС (анионо-обм.) КАТIEКС (катионо-обм.) | IC PAK-A |
| Элюент | карбонат-карбонатный HNO_3 | калий фталевокислый |
| Определяемые ионы | SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ | SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- |

Суммарная концентрация ионов ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) была определена методом кондуктометрического титрования разбавленной (1:5) аликвоты водной вытяжки с ЭДТА. До проведения титрования в этом растворе измеряли величину pH, из которой рассчитывали концентрацию H-ионов. Точность определения концентрации ионов не менее 25%. Правильность анализа проверялась путем сравнения данных по сумме эквивалентов катионов и анионов. Был сделан анализ холостой пробы. В водной вытяжке чистого фильтра была обнаружена небольшая концентрация SO_4^{2-} . Это было учтено при вычислении концентраций данных компонентов в образцах.

Концентрации серной кислоты и сульфата аммония в воздухе определялись с помощью термоденудерной системы, разработанной в Энергетическом центре Нидерландов ECN [2]. Основным принципом работы системы является накопление исследуемых

компонентов на внутренней поверхности трубки за счет селективного термического разложения исследуемых веществ. В режиме анализа происходит разложение материала, накопленного в режиме отбора, и высокочувствительная регистрация SO_2 продукта флуоресцентным анализатором. Точность определения концентрации сульфата аммония $\pm 0,3 \text{ мкг/м}^3$ и серной кислоты $\pm 0,1 \text{ мкг/м}^3$. Сильное мешающее влияние оказывают присутствующие в воздухе серосодержащие органические соединения ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$, HSCH_3 , H_2S , OCS). Система работает в автоматическом режиме и делает одно измерение в 1,5 ч.

Результаты и обсуждение

Отбор проб атмосферного аэрозоля был сделан в апреле 1996 г. Одновременно производилось измерение термоденудерной системой, забор воздуха которой находился в 2 м от фильтрового заборника. Для возможности сравнения данных используемых методик рассмотрим вопрос эффективности отбора частиц различного размера. При этом важно учесть потери аэрозоля в подводящих трактах для термоденудерной системы за счет диффузного и седиментационного осаждения. Рассчитанные значения проскока частиц через тракт (отношение числа прошедших к общему числу поступающих) составляют более 50% для частиц диапазона $0,08 < d < 5 \text{ мкм}$. Для фильтра эффективность захвата волокнами частиц зависит от их размера. Ис-

пользуя выражения из работы [3], был рассчитан проскок аэрозоля через фильтр АФА-ХА-20 при скорости фильтрации 100 л/мин. Максимальная величина соответствует диаметру частиц 0,1 мкм и составляет 50%. Однако частицы большего и меньшего размера осаждаются значительно эффективней, и поэтому фильтр задерживает не менее 90% массы атмосферного аэрозоля. Таким образом, обе методики имеют сравнимые эффективности отбора частиц.

Результаты измерений представлены на рис. 1 (а – по данным анализа фильтров, б – по данным термоденудерной системы). Массовая концентрация аэрозоля, рассчитанная как отношение разницы конечного и начального веса фильтра к прокачанному объему воздуха, изменялась в пределах 20–60 мкг/м^3 при среднем значении 33 мкг/м^3 . Этот диапазон изменения является типичным для атмосферы урбанизированных территорий. Примерно третья часть массы аэрозоля была растворимой в воде, что считается довольно высоким значением. Среднее значение рН водных вытяжек равняется 6,5. Наблюдается корреляция между содержанием сульфат- и нитрат-анионов в образцах атмосферного аэрозоля, отобранного на фильтры. При этом концентрация нитрат-аниона в среднем в восемь раз меньше. По-видимому, эти наблюдения можно объяснить существованием источников глобального масштаба (выбросы диоксида серы и оксидов азота) и сравнительно большим временем жизни упомянутых веществ в атмосфере.

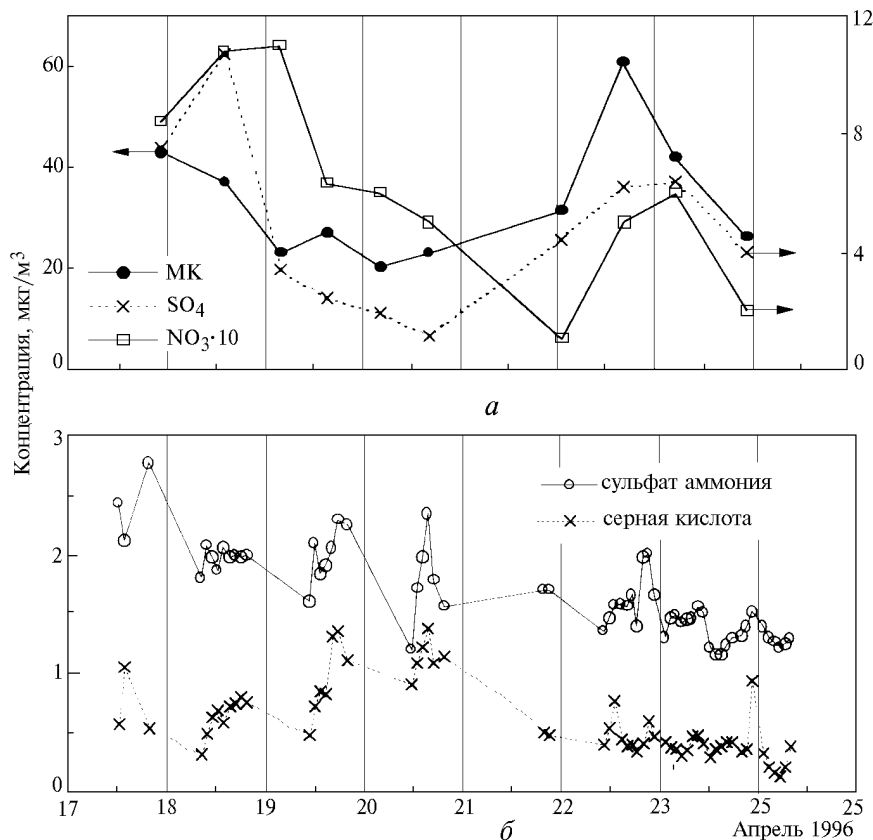


Рис. 1. Динамика изменения массовой концентрации (МК) и концентрации некоторых компонентов атмосферного аэрозоля

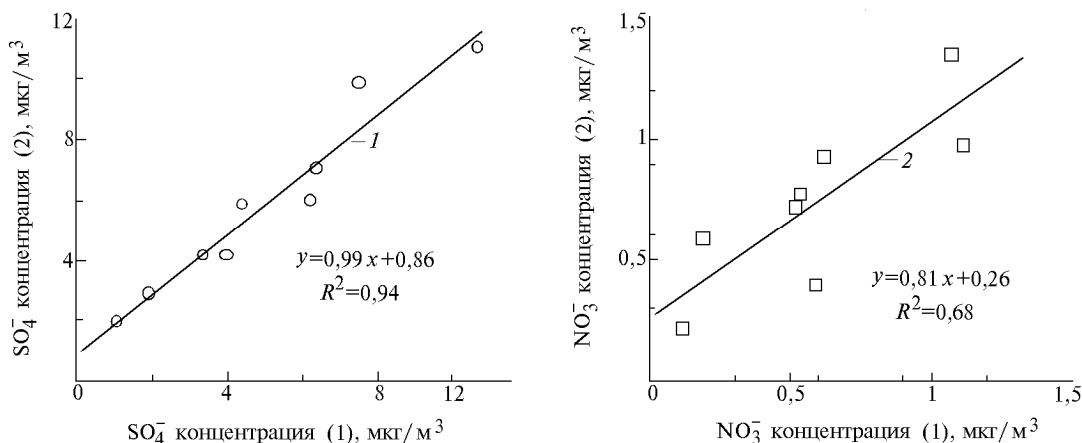


Рис. 2. Сопоставление данных хроматографического определения концентраций сульфат- и нитрат-анионов в одних вытяжках аэрозольных проб: 1 – лаборатория ИХКиГ, 2 – лаборатория ИНХ

Концентрации сульфата аммония и серной кислоты в воздухе менялись слабо в период измерения и в среднем составили 1,7 и 0,6 мкг/м³. Среднее значение отношения концентраций (NH₄)₂SO₄/H₂SO₄ равняется 3,5, что сравнимо с величиной, измеренной в Европе на побережье Северного моря [2]. По-видимому, причиной сходства служит единый механизм образования сульфата аммония и серной кислоты при трансформации диоксида серы в атмосфере.

На рис. 2 представлены результаты межлабораторного анализа образцов атмосферного аэрозоля методом жидкостной ионной хроматографии. Наблюдаемое расхождение невелико для содержания сульфат-аниона. Вероятно, оно объясняется различием в приготовлении образцов на стадии растворения аэрозольного депозита. Разброс данных по содержанию нитрат-аниона обусловлен относительной малостью его концентрации и, как следствие, большой ошибкой определения.

Данные по концентрации ионов в образцах аэрозоля (средние за весь период измерения) приведены в табл. 2. В составе анионов доминирует сульфат-анион, в составе катионов – Ca²⁺ и Mg²⁺. Средняя величина отношения концентраций эквивалентов NH₄⁺/SO₄²⁻ равняется 0,3, в то время как для чистого сульфата аммония она равна единице. Значит, аниона NH₄⁺ по стехиометрии недостаточно для нейтрализации всего сульфат-аниона. Следовательно, часть SO₄²⁻ в аэрозоле была связана с литофильными катионами кальция (и магния). Этот вывод также подтверждается данными термоденудерной системы.

Таблица 2

Ионный состав водных вытяжек аэрозолей (% эквивалентов)

| NH ₄ ⁺ | K ⁺ | Na ⁺ | Ca ²⁺ +Mg ²⁺ | F ⁻ | Cl ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------------|----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
| 20 | 5,5 | 14,5 | 60 | 1,5 | 4,5 | 10 | 84 |

На рис. 3 показано содержание в воздухе сульфата, рассчитанное из концентраций сульфата ам-

мония и серной кислоты и усредненное за периоды отбора на фильтр. Данные компоненты образуются в атмосфере при трансформации диоксида серы и по происхождению классифицируются как вторичные аэрозоли. Видно, что на их долю приходится около 30% от общего содержания сульфата в аэрозоле. Это означает, что помимо газофазного источника формирования химического состава аэрозоля в регионе наблюдений играют заметную роль источники наземного происхождения. В нашем случае сульфат мог попасть в аэрозоль как непосредственно в виде CaSO₄ (первичные частицы), так и при нейтрализации литофильных катионов Ca²⁺ и Mg²⁺ (изначально существующих в форме карбонатов и гидрокарбонатов) серной кислотой атмосферного происхождения.

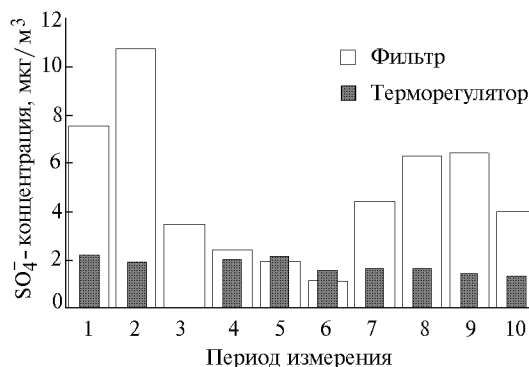


Рис. 3. Содержание сульфат-аниона в атмосферном аэрозоле (данные получены при помощи различных методик: отбора аэрозоля на фильтры и анализа термоденудерной системой ECN)

1. Charlson R.J., Langner J., Rodhe H. et al. // Tellus. 1991. N 43. P. 152–163.
2. Slanina J., Schoonbeck C.A.M., Klockow D. and Niessner R. // Analyt. Chem. 1985. V. 57. P. 1955–1960.
3. Кирпи А.А., Стечкина И.Б., Фукс Н.А. // Коллоидный журнал. 1975. Т. 37. N 1. С 41–48.
4. Wolff G.T. et al. // Atmos. Environ. 1981. V. 15. N 12. P. 2485–2502.

5. Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Немировский А.М. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 6. С. 773–779.
6. Куценогий К.П., Буфетов Н.С., Киров Е.И. и др. // Метеорология и гидрология. 1994. N 8. С. 38–43.

7. Куценогий К.П., Ван Малдерен Х., Хоорнаерт С. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1996. Т. 9. N 6. С. 712–719.
8. Ходжер Т.В., Потемкин В.Л., Оболкин В.А. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. N 8. С. 1059–1066.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Институт неорганической химии СО РАН,
Новосибирск

Поступила в редакцию
4 февраля 1998 г.

A.L. Vlasenko, A.N. Ankilov, A.M. Baklanov, B.S. Smolyakov, L.A. Pavluk. **Study of Sulphate Components of Atmospheric Aerosol near Novosibirsk Sity.**

SO₂→H₂SO₄ transformation is considered to be the major mechanism of sulphate production in atmospheric aerosol. In this paper, the data on sulphuric acid and ammonium sulphate concentrations in ambient air are reported. Measurements were performed with ECN thermodenuder system. Also the data standard filter sampling are given. It is shown that not only secondary (NH₄)₂SO₄ contributes to aerosol sulphate but also associates with primary cations.