

В.П. Иванов, Д.И. Кочубей, К.П. Куценогий, Н.С. Буфетов

ИССЛЕДОВАНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ МЕТОДОМ ВТОРИЧНОЙ ИОННОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ (ВИМС)

Показана высокая эффективность метода ВИМС для исследования состава атмосферных аэрозолей. Этим методом выполнены фазовый и количественный элементный анализы образцов аэрозолей, отобранных в Новосибирской области. Найдено, что состав поверхностных слоев аэрозолей отличается от объема. На основании полученных результатов сделан вывод, что причиной образования аэрозолей является эрозия почвы.

В статье представлены результаты исследования состава атмосферных аэрозолей участка Сибирского региона. Местом отбора аэрозольных проб был выбран стационар Биологического института СО РАН, расположенный в 12 км от районного центра Новосибирской области (г. Карасук). Пробы отбирались на фильтры Whatman 41. Площадь фильтра, через который прокачивался атмосферный аэрозоль, составляла 500 см². Для анализа вырезался кусочек фильтра площадью около 2 см², и аэрозольный осадок в виде соскобов скальпелем переносился на подложку из высокочистого индия.

Исследования выполнены на приборе МС-7201м, бомбардировка проводилась ионами аргона с энергией 4 кэВ и плотностью тока 30 мкА·см⁻². Диаметр первичного ионного пучка, падающего под углом 45° к нормали поверхности держателя, составлял 2 мм, а бомбардируемая площадь образца – примерно 5 мм².

Все образцы содержат Na(23), Mg(24 – 26), Al(27), Si(28 – 30), K(39, 41), Ca(40, 42, 44), Ti(46 – 50), Fe(56, 54) и Cu(63, 65). Наличие в спектрах сигналов ионов AlO⁺(43), SiO⁺(44) и SiOH⁺(45) и то, что значения отношений токов для масс 43/27, 44/28 и 45/28 близки к таковым для гидратированных алюмосиликатов, позволяет полагать, что аэрозоли представляют собой или алюмосиликаты, или просто смесь SiO₂ и Al₂O₃. В самом деле, для исследованных образцов аэрозолей и стандартных образцов почв ССК-2 и СТ-1А, которые были использованы в качестве эталонов с известными концентрациями элементов, величины отношений токов масс 43/27 и 44/28 составляют $(4 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ и $(8 \pm 3) \cdot 10^{-2}$, а для α -Al₂O₃ и SiO₂ $3 \cdot 10^{-3}$ и $2 \cdot 10^{-2}$ соответственно. Заметим, что величина отношений токов для масс 43/27 и 44/28 существенно зависит и от наличия адсорбированной воды, поскольку образование ионов как AlO⁺, так и SiO⁺ возможно из ионов AlOH⁺ и SiOH⁺ как дополнительный путь.

Относительные атомные концентрации элементов (за единицу принята концентрация железа), вычисленные из соотношения $C_i = I_i/\gamma_i$, где I_i – интенсивность пика i -го элемента и γ_i – относительный коэффициент чувствительности, приведены в первых трех строках таблицы. Значения γ_i были определены из данных по исследованию эталонных образцов с известными концентрациями элементов. Как уже отмечалось, в качестве таковых служили стандартные образцы природных минеральных веществ – ССК-2 и СТ-1А, широко применяемые для калибровки в атомно-абсорбционной спектроскопии [1]. На основании вышесказанного мы полагаем, что такие стандарты близки по природе к исследуемым аэрозолям. В последней строке таблицы приведены также измеренные относительные коэффициенты чувствительности γ .

Измерение временных изменений ионных токов элементов в процессе бомбардировки показало, что аэрозольные частицы сверху покрыты углеводородами. Действительно, ионные токи пиков C⁺(12), CH⁺(13), CH⁺(14), CH⁺(15) быстро спадают во времени, тогда как ионные токи остальных масс (23, 24, 27, 28, 39, 40) возрастают. Стационарные значения ионных токов устанавливаются примерно через 1500 с бомбардировки, что соответствует глубине травления 300 Å. Для этих условий и даны в таблице относительные атомные концентрации элементов.

Параметры	Образец(Fe)	Na	Mg	Al	K	Ca	Cu	Si	Ti
Атомные концентрации	4	1,2	0,2	1,4	1,0	3,8	0,08	5,6	1,2
	11	1,2	0,3	1,5	0,6	5,8	0,07	9,1	4,0
	28	1,8	0,4	3,0	0,4	5,5	0,2	12,5	3,4
X_{Fe}	–	0,6	0,51	1,75	0,56	0,77	0,001	6,4	0,11
Коэффициенты обогащения	4	1,9	0,4	0,8	1,8	4,8	84	0,9	11
	11	2,0	0,6	0,9	1,1	7,6	68	1,4	36
	28	2,9	0,9	1,7	0,7	7,1	188	2,0	31
γ	–	5,2	4	7,3	21	3,1	3,1	0,7	1,5

Пр и м е ч а н и е . В первой, второй и третьей строках даны значения концентраций, полученные 07.02.94; 14.02.94 и 02.03.94 соответственно.

Необходимо также отметить, что многократные исследования временных зависимостей ионных токов показали, что приведенные в таблице данные для всех элементов за исключением титана имеют относительную погрешность 50%, тогда как для титана разброс данных составляет 6–7 раз. Возможной причиной этого является, по-видимому, неравномерное распределение частиц различного состава по площади фильтра.

Обычно для идентификации источника образования атмосферных аэрозолей анализируют элементный состав частиц по их кварковому содержанию [2] и при этом вводится коэффициент обогащения, определяемый соотношением

$$EF_i = \frac{(X_i / X_{Fe})_{\text{аэр}}}{(X_i / X_{Fe})_{\text{почв}}}, \quad (1)$$

где X_i – содержание i -го элемента в анализируемом образце; X_{Fe} – содержание железа в этом образце. В числителе находится отношение, измеренное в исследуемой пробе, а в знаменателе – аналогичное отношение для почвы или коренных пород. В 5 – 7 строках таблицы приведены величины коэффициентов обогащения различных элементов, а значения знаменателя из соотношения (1) – в четвертой строке. Эти величины взяты из [2]. Вычисленные по (1) коэффициенты обогащения показывают, что основную массу аэрозолей в период проведения опытов составляют частицы, образовавшиеся в результате почвенной эрозии. По сравнению со среднелагольным содержанием элементов в почвах почвы юга Новосибирской области, по-видимому, обогащены кальцием (коэффициент обогащения 5–8). Высокие коэффициенты обогащения медью, как показали специальные опыты, могут быть связаны с локальным источником – искрением щеток мотора воздуходувки.

В качестве предварительного результата можно также отметить, что состав атмосферных аэрозолей в исследуемый период изменялся незначительно. Это также не противоречит выводу о том, что основная масса атмосферных аэрозолей в данном регионе Сибири связана с эрозией почвы.

Важным и интересным фактом является найденная неоднородность в распределении элементов в поверхностных слоях аэрозолей.

1. А р н а у т о в Н. В. Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ. Новосибирск: Институт геологии геофизики СО АН СССР, 1990.
2. R a h n К. А. The Chemical composition of the atmospheric aerosols. // Technical Report Graduate School of Oceanography. University of Rhode Island Kingstone, Rhode Island 02881, USA. 1976. P. 265.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

Поступила в редакцию
28 февраля 1994 г.

V. P. Ivanov, D. I. Kochubey, K. P. Kutsenogii, N. S. Bufetov. **Study of Aerosols Using the Technique of Secondary Ion Mass Spectrometry.**

Results presented in this paper demonstrate high efficiency of the technique of secondary ions mass spectrometry in studies of the atmospheric aerosol composition. Using this method we have carried out a phase and quantitative analysis of the element composition of aerosol samples collected in Novosibirsk region. We have revealed in this study that the composition of surface layers of aerosols differs from that inside particles. The results obtained allowed us to draw a conclusion that the source of aerosol is the soil erosion.